

明 細 書

ポリアセタール樹脂組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、ホルムアルデヒド発生量が著しく抑制され、押出加工性及び成形加工性に優れるとともにブルーミングを抑制できるポリアセタール系樹脂組成物及びその製造方法、並びに前記樹脂組成物で形成された成形品に関する。

背景技術

- [0002] ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性及び成形性に優れているため、自動車部品、電気・電子機器部品、その他の精密機械部品、建材・配管部材、生活・化粧用部品、医用部品などの分野において広く利用されている。しかし、用途の拡大及び多様化に伴って、より優れた品質を有するポリアセタール樹脂が求められている。
- [0003] ポリアセタール樹脂に要求される特性としては、押出又は成形工程などの加工工程における機械的強度が低下しないこと、金型への付着物(モールドデポジット)が発生しないこと、長期加熱条件下(ヒートエージング)における機械的物性が低下しないこと、成形品のシルバーストリークやボイドなどの成形不良が生じないことなどが挙げられる。これらの強度や物性の低下、及び成形不良をもたらす重要因子の1つとして、加熱時のポリマーの分解が挙げられる。特に、ポリアセタール樹脂は、その化学構造から本質的に、加熱酸化雰囲気下、酸性やアルカリ性条件下では容易に分解されやすい。そのため、ポリアセタール樹脂の本質的な課題として、熱安定性が高く、成形加工過程又は成形品からのホルムアルデヒドの発生を抑制することが挙げられる。ホルムアルデヒドは化学的に活性であり、酸化によりギ酸となり耐熱性に悪影響を及ぼしたり、電気・電子機器の部品などに用いると、金属製接点部品が腐蝕したり有機化合物の付着により変色し、接点不良を生じる。さらにホルムアルデヒド自体が、部品組立工程での作業環境や最終製品の使用周辺の生活環境を汚染する。
- [0004] 化学的に活性な末端を安定化するため、ホモポリマーについては、重合体の末端をアセチル化などによりエステル化する方法、コポリマーについては、重合時にトリオ

キサンと環状エーテル、環状ホルマールなどの隣接炭素結合を有するモノマーとを共重合した後、不安定な末端部分を分解除去して不活性な安定末端とする方法などが知られている。しかしながら、加熱時にはポリマーの主鎖部分での解裂分解も起こり、その防止には、上記処理のみでは対処できず、実用的には安定剤(酸化防止剤、その他の安定剤など)の添加が必須とされている。

[0005] しかし、安定剤を配合しても、ポリアセタール樹脂の分解を完全に抑制することは困難であり、実際には組成物を調製するための押出や成形工程での熔融加工の際、押出機や成形機のシリンダー内で熱や酸素の作用を受け、主鎖の分解や十分に安定化されていない末端からホルムアルデヒドが発生し、押出成形加工時に作業環境を悪化させる。また、長時間にわたり成形を行なうと、金型に微粉状物、タール状物が付着し(モールドデポジット)、作業効率を低下させるとともに、成形品の表面状態を低下させる最大要因の1つとなっている。さらに、ポリマー分解により機械的強度が低下し、樹脂が変色する。このような点から、ポリアセタール樹脂については、より効果的な安定化処方を求めて多大な努力が続けられている。

[0006] ポリアセタール樹脂に添加する酸化防止剤としては、立体障害を有するフェノール化合物(ヒンダードフェノール)、立体障害を有するアミン化合物(ヒンダードアミン)が知られており、その他の安定剤として、メラミン、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物、有機又は無機酸塩など知られている。また、通常、酸化防止剤は他の安定化剤と組み合わせて用いられる。しかし、このような添加剤を用いても、ポリアセタール樹脂の成形品から発生するホルムアルデヒドを抑制することは困難である。

[0007] 米国特許第3152101号公報(特許文献1)には、ポリアセタールコポリマーとジカルボン酸ジヒドライド(炭素数3~10の脂肪族ジカルボン酸ジヒドライドなど)とを含む組成物が開示されている。しかし、このような脂肪族カルボン酸ジヒドライドを用いると、ある程度は、熱安定性が向上し、ホルムアルデヒドの発生を抑制できるものの、成形性が低く、モールドデポジットが発生したり、成形品から脂肪族カルボン酸ジヒドライドの染み出しが発生する。

特許文献1:米国特許第3152101号公報(第1欄及び第3欄)

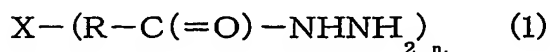
発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 従って、本発明の目的は、ポリアセタール樹脂の熱安定性、押出加工時及び成形加工時の熔融安定性を改善できる樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形品を提供することにある。
- [0009] 本発明の他の目的は、少量の添加でホルムアルデヒドの生成を著しく抑制でき、作業環境を改善できるポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形品を提供することにある。
- [0010] 本発明のさらに他の目的は、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制して、金型への分解物などの付着、成形品からの分解物の染み出しや成形品の熱劣化を抑制できるとともに成形品の品質を向上し、成形性を改善できるポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形品を提供することにある。
- [0011] 本発明の別の目的は、ポリアセタール樹脂及び成形品からのホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制するとともに、耐候(光)性、耐衝撃性、(低)光沢性、摺動性などの特性が改善されたポリアセタール樹脂組成物及び成形品を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者は、前記課題を達成するため、ポリアセタール樹脂の安定剤に関して一連のカルボン酸ヒドラジド化合物の探索検討を行なった結果、特定の脂肪族カルボン酸ヒドラジド化合物が、ポリアセタール樹脂の成形品から発生するホルムアルデヒドを顕著に抑制できるとともに、成形加工性に優れ、成形品からの染み出しを低減できることを見出し、本発明を完成した。
- [0013] すなわち、本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂と、下記式(1)で表される脂肪族カルボン酸ヒドラジドとで構成されている。



(式中、Xはヘテロ原子又はn価のヘテロ原子含有基を示し、Rはアルキレン基を示し、nは1～4の整数を示す)

前記式(1)において、ヘテロ原子含有基Xに対応するヘテロ原子含有化合物は、鎖

状又は環状アミン(アザシクロアルカン、アザシクロアルケン、アザシクロアルカジエン、環状尿素(環状ウレイド化合物も含む)、環状イミドなど)、鎖状又は環状アルコール(モノヒドロキシアレーン、ポリヒドロキシアレーン、ビスフェノール類(ビフェノール、ビスフェノールなど)など)、あるいは鎖状又は環状エーテル(オキサシクロアルカン、オキサスピロアルカン(モノ又はポリオキサスピロC₆₋₂₀アルカンなど)など)であってもよく、Rは直鎖又は分岐鎖状C₁₋₁₀アルキレン基(直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆アルキレン基など)であってもよい。前記脂肪族カルボン酸ヒドラジドの割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.001~20重量部程度であってもよい。

[0014] 前記ポリアセタール樹脂組成物は、さらに、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候(光)安定剤、耐衝撃性改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤及び充填剤から選択された少なくとも一種を含んでもよい。また、ポリアセタール樹脂組成物において、ポリアセタール樹脂のペレットと、前記脂肪族カルボン酸ヒドラジド又は前記脂肪族カルボン酸ヒドラジドを含むマスターバッチとが共存していてもよい。なお、本発明の樹脂組成物は、実質的にリン系難燃剤を含有しなくても耐熱安定性を改善することもできる。

[0015] 本発明には、ポリアセタール樹脂と、前記脂肪族カルボン酸ヒドラジドとを押出機を用いて熔融混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法において、(a)少なくとも前記脂肪族カルボン酸ヒドラジドを押出機のサイドフィードロからフィードして混合する方法、及び／又は(b)押出機内での平均滞留時間を300秒以下にする方法などによりポリアセタール樹脂組成物を製造する方法も含まれる。

[0016] 本発明には、さらに前記ポリアセタール樹脂組成物で形成されている成形品も含まれる。前記成形品は、自動車部品、電気・電子部品(電気及び／又は電子部品)、建材・配管部品(建材及び／又は配管部品)、生活・化粧品用部品(生活及び／又は化粧品用部品)又は医用部品であってもよい。

発明の効果

[0017] 本発明では、ポリアセタール樹脂に特定の脂肪族カルボン酸ヒドラジドを添加するので、ポリアセタール樹脂の熱安定性、押出加工時及び成形加工時の熔融安定性を改善できる。また、少量の前記カルボン酸ヒドラジドを添加するだけで、ホルムアル

デヒドの生成を著しく抑制でき、周辺環境(作業環境、使用環境など)を大幅に改善できる。さらに、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制でき、金型への分解物などの付着(モールドデポジット)、成形品からの分解物の染み出しや成形品の熱劣化を抑制できるとともに成形品の品質を向上し、成形性を改善することもできる。また、他の添加剤(耐候(光)安定剤、耐衝撃性改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤、充填剤など)を添加すると、ポリアセタール樹脂及び成形品からのホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制しつつ、耐候(光)性、耐衝撃性、(低)光沢性、摺動性などの特性が改善されたポリアセタール樹脂組成物及び成形品を提供することもできる。

発明の詳細な説明

[0018] 本発明の樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂と特定のカルボン酸ヒドラジドとで構成されている。

[0019] (ポリアセタール樹脂)

ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン基($-OCH_2-$)を主たる構成単位とする高分子化合物であり、ポリアセタールホモポリマー又はポリオキシメチレン(例えば、米国デュポン社製、商品名「デルリン」、旭化成工業(株)製、商品名「テナック4010」など)、オキシメチレン単位とコモノマー単位とを含有するポリアセタールコポリマー(例えば、ポリプラスチックス(株)製、商品名「ジュラコン」など)が含まれる。コポリマーにおいて、コモノマー単位には、炭素数2~6程度(好ましくは炭素数2~4程度)のオキシアルキレン単位(例えば、オキシエチレン基($-OCH_2CH_2-$)、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など)が含まれる。コモノマー単位の含有量は、少量、例えば、ポリアセタール樹脂(ポリアセタール樹脂を構成するモノマー単位)全体に対して、0.01~20モル%、好ましくは0.03~15モル%(例えば、0.05~10モル%)、さらに好ましくは0.1~10モル%程度の範囲から選択できる。

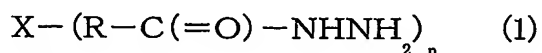
[0020] ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー(例えば、特公平2-24307号公報記載のコポリマー、旭化成工業(株)製、商品名「テナックLA」「テナックLM」など)、グラフトコポリマーなどであ

ってもよい。また、ポリアセタール樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタール樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸又はそれらの無水物とのエステル化、イソシアネート化合物とのウレタン化、エーテル化などにより安定化してもよい。ポリアセタールの重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、熔融成形可能であればよい。ポリアセタール樹脂の分子量は特に制限されず、例えば、重量平均分子量5,000～500,000、好ましくは10,000～400,000程度である。

[0021] 前記ポリアセタール樹脂は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、トリオキサン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキサンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマールなどの環状エーテルや環状ホルマールを重合することにより製造できる。さらには、共重合成分として、アルキル又はアリールグリシジルエーテル(例えば、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ナフチルグリシジルエーテルなど)、アルキレン又はポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテル(例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテルなど)、アルキル又はアリールグリシジルアルコール、環状エステル(例えば、 β -プロピオラクトンなど)及びビニル化合物(例えば、スチレン、ビニルエーテルなど)を使用することもできる。

[0022] (カルボン酸ヒドラジド)

本発明の特色は、下記式(1)で表されるヘテロ原子含有脂肪族カルボン酸のヒドラジドを添加することにより、ポリアセタール樹脂の加工安定性を大幅に向上させ、ホルムアルデヒドの発生を著しく抑制する点にある。



(式中、Xはヘテロ原子又はn価のヘテロ原子含有基を示し、Rはアルキレン基を示し、nは1～4の整数を示す)

Xで表されるヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子などが挙げられ

る。また、Xで表されるヘテロ原子含有基は、窒素原子、酸素原子及びイオウ原子（特に窒素原子及び酸素原子）から選択された少なくとも一種のヘテロ原子を含有していればよく、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、イミノ基（ $>\text{NH}$ ）、ヒドロキシル基、メルカプト基などの他、鎖状又は環状ヘテロ原子含有基が挙げられる。なお、基Xが窒素原子含有基である場合、基Xは、通常、窒素原子（ $-\text{N}<$ ）及び／又はイミノ基（ $-\text{NH}-$ ）を含んでいてもよく、これらの窒素原子及びイミノ基は、アミド結合、イミド結合、ウレイド結合、ウレタン結合などのイミノカルボニル結合（ $>\text{N}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ ）に由来してもよい。

[0023] 前記ヘテロ原子含有基Xに対応するヘテロ原子含有化合物としては、例えば、鎖状又は環状アミンなどの窒素含有化合物；鎖状又は環状アルコール、鎖状又は環状エーテルなどの酸素含有化合物；この酸素含有化合物に対応するイオウ含有化合物などが挙げられる。なお、環状ヘテロ原子化合物は、環を構成する原子としてヘテロ原子を有するヘテロ環化合物であってもよく、ヘテロ原子含有基（窒素原子、イミノ基、アミノ基、酸素原子、ヒドロキシル基、エーテル基など）が環（炭化水素環、ヘテロ環（通常、炭化水素環）など）に連結した構造を有する環状化合物であってもよい。

[0024] 前記鎖状アミンとしては、脂肪族アミン、例えば、アミノ直鎖又は分岐鎖状アルカン；アミノ直鎖又は分岐鎖状アルカノール；アルキレンジアミン、ジアルキレントリアミンなどの（ポリ）アルキレンポリアミン；アリールー直鎖又は分岐鎖状アルキルアミン；ジ（アミノ直鎖又は分岐鎖状アルキル）アレーンなどが挙げられる。また、環状アミンとしては、脂環族アミン（モノ又はポリアミノ（ポリ）シクロアルカン、モノ又はポリアミノ（ポリ）シクロアルケンなど）、芳香族アミン（モノ又はポリアミノアレーンなど）などの他、アザシクロアルカン（ピロリジン、ピペリジン、ピペコリン、ピペラジン、モルホリンなど）、アザシクロアルケン又はアザシクロアルカジエン（ピロリン、イミダゾリン、イミダゾロン、イミダゾールなど）、環状尿素（アルキレン尿素、多環式環状尿素、ヒダントインなどの環状ウレイドなど）、環状イミドなどのヘテロ環状アミンなどが挙げられる。

[0025] 鎖状アルコールとしては、例えば、モノ又はポリヒドロキシアルカン、ポリアルキレングリコールなどの脂肪族アルコールなどが挙げられる。また、環状アルコールには、脂環族アルコール（モノ又はポリヒドロキシシクロアルカン、モノ又はポリヒドロキシシク

ロアルケン、モノ又はポリヒドロキシシクロアルカジエン、水添ビスフェノール類など)、芳香族アルコール(モノヒドロキシアレーン、ポリヒドロキシアレーン、ビスフェノール類(ビフェノール、ビスフェノールなど))などが含まれる。鎖状又は環状アルコールは、一価又は多価アルコールであってもよい。また、鎖状又は環状アルコールは、置換基(後述の置換基、例えば、ヒドラジノカルボニル基など)を有していてもよい。

[0026] 前記鎖状エーテルとしては、アルキルーアリールエーテル、アルキルーアラルキルエーテルなどが挙げられる。環状エーテルとしては、脂環族エーテル、芳香族エーテルなどの他、オキサ(ポリ)シクロアルカン、オキサ(ポリ)シクロアルケン、オキサスピロアルカンなどの酸素含有環などが挙げられる。

[0027] Xがヘテロ原子含有基の場合、基Xはヘテロ原子(窒素原子、酸素原子など)上で基Rと結合していてもよく、炭素原子上で直接結合していてもよい。基Xが窒素原子含有基の場合、基Rに対する結合部位は、窒素原子上であってもよく、基Xが酸素原子含有基の場合、基Rに対する結合部位は、炭素原子上であってもよい。

[0028] 前記式(1)においてRで表されるアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、t-ブチレン基などの直鎖又は分岐鎖状 C_{1-10} アルキレン基(好ましくは C_{1-6} アルキレン基)などが挙げられる。

[0029] また、カルボン酸ヒドラジドは、一価カルボン酸のヒドラジドであってもよく、前記式(1)においてnが複数(2~4の整数など)である多価カルボン酸のヒドラジドであってもよい。なお、前記式(1)において、nは好ましくは1~3の整数、さらに好ましくは1又は2であってもよい。

[0030] 前記ヘテロ原子含有脂肪族カルボン酸のヒドラジドは、置換基、例えば、オキシ基(=O)、ヒドロキシル基、アミノ基、N-置換アミノ基(メチルアミノ、ジメチルアミノ基などのN-モノ又はN,N-ジ C_{1-4} アルキルアミノ基など)、アルキル基(メチル、エチル、イソプロピル基などの直鎖又は分岐鎖状 C_{1-16} アルキル基;メチロール、エチロール基などのヒドロキシ C_{1-6} アルキル基;アミノエチル基などのアミノ C_{1-6} アルキル基など)、アリール基(フェニル、ヒドロキシフェニル基などのヒドロキシル基などの置換基を有していてもよい C_{6-10} アリール基など)、アラルキル基(ベンジル基などの C_{6-10} アリールー C_{1-4} アルキル基など)、ヒドラジノカルボニル基などを有していてもよい。前記脂肪族カル

ボン酸ヒドラジドは、これらの置換基を一種又は二種以上組み合わせ有していてもよい。前記置換基は、基R上に置換していてもよいが、通常、ヘテロ原子含有基X上に置換していてもよい。なお、前記置換基の置換位置は、特に制限されず、炭素原子上であってもよく、窒素原子上であってもよい。なお、前記置換基のうち、オキシ基は、通常、炭素原子上に置換されており、炭素原子とともにカルボニル基($-C(=O)-$)を形成してもよい。

[0031] 前記カルボン酸ヒドラジド(1)は、特に制限されず、例えば、対応するカルボン酸エステル(1a)とヒドラジン水化物(又はヒドラジン H_2NNH_2)との反応などにより得ることができる。



(式中、 R^1 はメチル基、エチル基などのアルキル基を示す。X、R及びnは前記に同じ)

なお、基Xが窒素原子上で基Rと結合したカルボン酸ヒドラジドでは、原料となるカルボン酸エステル(1a)は、例えば、基Xに対応するアミン(前記鎖状又は環状アミン)と前記基Rに対応する α, β -不飽和カルボン酸エステル((メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチルなどの $\alpha, \beta-C_{1-10}$ 不飽和カルボン酸エステル($\alpha, \beta-C_{3-10}$ 不飽和カルボン酸のエステル)など)とを反応させること、前記アミンのアミノ基又はイミノ基に前記 α, β -不飽和カルボン酸エステルを付加させることなどにより得ることができる。また、基Xに対応するアミン誘導体と(メタ)アクリロニトリルとを付加反応させ、付加体の加水分解反応及びエステル化反応によっても得ることができる。このような反応の詳細は、例えば、特開昭59-67256号公報、特開昭60-178851号公報、米国特許第4,465,830号公報、米国特許第4,544,733号公報などを参照できる。また、基Xが酸素原子上で基Rと結合したカルボン酸ヒドラジドでは、原料となるカルボン酸エステル(1a)は、基Xに対応する鎖状又は環状アルコールと前記基Rに対応するハロカルボン酸(モノクロル酢酸などのモノハロゲン化 C_{1-10} アルカン-カルボン酸など)との反応により得ることができる。この反応の詳細については、例えば、特開昭58-131953号公報及び特開昭61-183316号公報などを参照できる。

[0032] また、Xが窒素原子であり、nが3であるカルボン酸ヒドラジド(1)は、例えば、濃アン

モニア水と3倍モル以上の前記と同様の α , β -不飽和カルボン酸エステル((メタ)アクリル酸エステルなど)とを反応させることにより、アンモニアの α , β -不飽和カルボン酸エステル3モル付加物を調製し、さらに、メタノール溶媒中、3倍モル以上の抱水ヒドラジンと反応させることにより得ることができる。この反応の詳細は、例えば、特開平3-193753号公報などを参照できる。Xが酸素原子であり、nが2であるカルボン酸ヒドラジド(1)は、例えば、 $R^1OOC-R-O-R-COOR^1$ (式中、R及び R^1 は前記に同じ)(例えば、ジグリコール酸ジエステルなど)とヒドラジド水化物との反応により得ることができる。

[0033] このようなヘテロ原子含有脂肪族カルボン酸のヒドラジドのうち、Xが窒素原子であるカルボン酸ヒドラジドには、N-モノ乃至トリス(ヒドラジノカルボニルアルキル)アミン[例えば、モノ乃至トリス(ヒドラジノカルボニル直鎖状 C_{1-6} アルキル)アミン及びモノ乃至トリス(ヒドラジノカルボニル分岐鎖状 C_{1-6} アルキル)アミン(例えば、N, N, N-トリス(ヒドラジノカルボニルエチル)アミンなど)など]などが含まれる。

[0034] また、基Xに対応するヘテロ原子含有化合物が脂肪族アミンである前記カルボン酸ヒドラジドの具体例としては、N-モノ又はビス(ヒドラジノカルボニル直鎖状 C_{1-6} アルキル)アミノアルカン及びN-モノ又はビス(ヒドラジノカルボニル分岐鎖状 C_{1-6} アルキル)アミノアルカン[例えば、N-モノ又はビス(ヒドラジノカルボニル直鎖状 C_{1-6} アルキル)アミノ C_{1-10} アルカン及びN-モノ又はビス(ヒドラジノカルボニル分岐鎖状 C_{1-6} アルキル)アミノ C_{1-10} アルカン(例えば、N-モノ又はN, N-ビス(ヒドラジノカルボニルエチル)アミノブタンなど)など]、N-モノ又はビス(ヒドラジノカルボニルアルキル)アミノアルカノール[例えば、N-モノ又はビス(ヒドラジノカルボニル直鎖 C_{1-6} アルキル)アミノ C_{1-10} アルカノール及びN-モノ又はビス(ヒドラジノカルボニル分岐鎖状 C_{1-6} アルキル)アミノ C_{1-10} アルカノール(例えば、N-モノ又はN, N-ビス(ヒドラジノカルボニルエチル)アミノエタノールなど)など]、N-モノ又はポリ(ヒドラジノカルボニルアルキル)(ポリ)アルキレンポリアミン[モノ又はビス(ヒドラジノカルボニル C_{1-6} アルキル)アミノ C_{1-6} アルカン(なお、 C_{1-6} アルキル基は、直鎖又は分岐鎖状であってもよい)、例えば、N-モノ又はN, N-ビス(ヒドラジノカルボニル C_{1-6} アルキル)アミノ C_{1-6} アルカン(例えば、1, 2-ビス(N-モノ又はN, N-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)アミノ

エタン、1, 2-ビス(N-モノ又はN, N-ビス(2-ヒドラジノカルボニルメチル)アミノ)エタン、1, 4-ビス(N-モノ又はN, N-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)アミノ)ブタンなど);モノ乃至ペンタキス(ヒドラジノカルボニルC₁₋₆アルキル)ジC₁₋₆アルキレントリアミン(なお、C₁₋₆アルキル基は、直鎖又は分岐鎖状であってもよい)、例えば、N, N'-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)ジエレントリアミンなどのモノ乃至ペンタキス(ヒドラジノカルボニルC₁₋₆アルキル)ジC₁₋₆アルキレントリアミンなど]、N-モノ又はビス(ヒドラジノカルボニルアルキル)アミノ-アリール-アルカン[例えば、1-[N-モノ又はN, N-ビス(ヒドラジノカルボニルエチル)アミノ]-4-フェニルブタンなどのN-モノ又はビス(ヒドラジノカルボニルC₁₋₆アルキル)アミノ-C₆₋₁₀アリール-C₁₋₆アルカン(なお、C₁₋₆アルキル基は、直鎖又は分岐鎖状であってもよい)など]、N-モノ乃至ポリ(ヒドラジノカルボニルアルキル)アラキレンジアミン[ビス(ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆アルキルアミノC₁₋₆アルキル)C₆₋₁₀アレーン、例えば、N, N'-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-m-キシリレンジアミン、N, N'-ビス(1-メチル-2-ヒドラジノカルボニルエチル)-m-キシリレンジアミン、1, 4-ビス(2'-ビス(N-モノ又はN, N-ビス(ヒドラジノカルボニルエチル)アミノ)エチル)ベンゼンなどのビス(N-モノ又はN, N-ビス(ヒドラジノカルボニルC₁₋₆アルキル)アミノ)C₁₋₆アルキル)C₆₋₁₀アレーン(ビス(モノ又はビス(ヒドラジノカルボニルC₁₋₆アルキルアミノ)C₁₋₆アルキル)C₆₋₁₀アレーンなど)など]の他、特開昭59-67256号公報、特開昭60-178851号公報及び特開平3-193753号公報記載のカルボン酸ヒドラジドなどが挙げられる。

- [0035] ヘテロ原子含有化合物が脂環族アミンである前記カルボン酸ヒドラジドの具体例としては、モノ又はポリ(ヒドラジノカルボニルC₁₋₆アルキルアミノ)C₅₋₈シクロアルカン、例えば、N-モノ又はN, N-ビス(ヒドラジノカルボニルエチル)アミノシクロヘキサン、1, 4-ビス(N-モノ又はN, N-ビス(ヒドラジノカルボニルエチル)アミノ)シクロヘキサンなどのN-モノ又はN, N-ビス(ヒドラジノカルボニルC₁₋₆アルキル)アミノC₅₋₈シクロアルカン及び対応するモノ又はポリ(ヒドラジノカルボニルC₁₋₆アルキルアミノ)C₅₋₈シクロアルケン(例えば、N-モノ又はN, N-ビス(ヒドラジノカルボニルC₁₋₆アルキル)アミノC₅₋₈シクロアルケンなどが挙げられる。なお、これらのカルボン酸ヒドラジドにお

いて、ヒドラジノカルボニル C_{1-6} アルキル基は、ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状 C_{1-6} アルキル基であってもよい。

[0036] ヘテロ原子含有化合物が芳香族アミンであるカルボン酸ヒドラジドの具体例としては、モノ又はポリ(ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状 C_{1-6} アルキルアミノ)アレーン、例えば、N-モノ(2-ヒドラジノカルボニルエチル)アミノベンゼンなどのモノ(N-モノ又はN, N-ビス(ヒドラジノカルボニルアルキル)アミノ) C_{6-14} アレーン; N, N-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)アミノベンゼン、1, 2-, 1, 3-又は1, 4-ビス(N-モノ又はN, N-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)アミノ)ベンゼンなどのビス(N-モノ又はN, N-ビス(ヒドラジノカルボニルアルキル)アミノ) C_{6-14} アレーン; N-モノ(2-ヒドラジノカルボニルエチル)アミノビフェニル、ビス(N-(ヒドラジノカルボニルアルキル)アミノ) C_{6-10} アリール)直鎖又は分岐鎖状 C_{1-4} アルカン[ビス(N-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)アミノフェニル)メタン、ビス(N-(1-メチル-2-ヒドラジノカルボニルエチル)アミノフェニル)メタンなど]などのモノ又はビス(N-モノ(ヒドラジノカルボニルアルキル)アミノ)ビス C_{6-10} アリール; N, N-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)アミノビフェニル、ビス(N, N-ビス(ヒドラジノカルボニルアルキル)アミノ) C_{6-10} アリール)直鎖又は分岐鎖状 C_{1-4} アルカン[ビス(N, N-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)アミノフェニル)メタン、ビス(N, N-ビス(1-メチル-2-ヒドラジノカルボニルエチル)アミノフェニル)メタンなど]などのモノ又はビス(N, N-ビス(ヒドラジノカルボニルアルキル)アミノ)ビス C_{6-10} アリールなどの他、米国特許第4544733号公報に記載のカルボン酸ヒドラジドなどが挙げられる。

[0037] ヘテロ原子含有化合物がアザシクロアルカンであるカルボン酸ヒドラジドの具体例としては、ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状 C_{1-6} アルキル基を有するモノ又はポリアザ C_{5-8} シクロアルカン、例えば、1-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)ピペリジン、1-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)ピペコリンなどのピペリジン環に前記例示の置換基(C_{1-4} アルキル基など)を有していてもよい1-(ヒドラジノカルボニルアルキル)ピペリジン; 1-モノ又は1, 4-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)ピペラジン、1-モノ又は1, 4-ビス(1-メチル-2-ヒドラジノカルボニルエチル)ピペラジン、1-モノ又は1, 4-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-2, 5-ジメチルピペラジンなどの

ピペラジン環に前記例示の置換基(C_{1-4} アルキル基など)を有していてもよい1-モノ又は1, 4-ビス(ヒドラジノカルボニルアルキル)ピペラジンなどが挙げられる。また、前記カルボン酸ヒドラジドには、4-(ヒドラジノカルボニルエチル)モルホリンなどの4-(ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状 C_{1-6} アルキル)モルホリンなども含まれる。

[0038] ヘテロ原子含有化合物が、アザシクロアルケン又はアザシクロアルカジエンであるカルボン酸ヒドラジドとしては、アザシクロアルケン環に前記例示の置換基(C_{1-14} アルキル基、 C_{6-10} アリール基、オキソ基など)を有していてもよいヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状 C_{1-6} アルキルアザ C_{5-8} シクロアルケン[N-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)ピロリンなどのモノアザシクロアルケン; N-ヒドラジノカルボニルアルキルイミダゾリン類(1-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-2-イミダゾリン、1-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-3-イミダゾリン、1-モノ又は1, 3-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-4-イミダゾリンなど)、N-ヒドラジノカルボニルアルキルイミダゾロン類(1-モノ又は1, 3-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-2(3H)-イミダゾロン、1-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-4(5H)-イミダゾロン、1-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-5(4H)-イミダゾロンなど)などのジアザシクロアルケンなど]、アザシクロアルカジエン環に前記例示の置換基(C_{1-14} アルキル基、 C_{6-10} アリール基など)を有していてもよいヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状 C_{1-6} アルキルアザ C_{5-8} シクロアルケン[1-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)ピロールなどのモノアザシクロアルカジエン; N-ヒドラジノカルボニルアルキルイミダゾール類(1-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)イミダゾール、1-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-2-ウンデシルイミダゾール、1-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-2-フェニルイミダゾール、1-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-2-フェニル-4-メチルイミダゾールなどの1-(ヒドラジノカルボニルアルキル)イミダゾール類; 2-(ヒドラジノエチル)イミダゾールなどの2-(ヒドラジノカルボニルアルキル)イミダゾール類など)などのジアザシクロアルカジエンなど]などが挙げられる。

[0039] ヘテロ原子含有化合物が環状尿素であるカルボン酸ヒドラジドには、例えば、N-

モノ又はN, N' -ビス(ヒドラジノカルボニルアルキル)アルキレン尿素[1-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)エチレン尿素、1, 3-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)エチレン尿素、1, 3-ビス(1-メチル-2-ヒドラジノカルボニルエチル)エチレン尿素、1, 3-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)プロピレン尿素などのN-モノ又はN, N' -ビス(ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆アルキル)C₁₋₈アルキレン-尿素など]、N-モノ又はポリ(ヒドラジノカルボニルアルキル)多環式環状尿素[1-モノ乃至1, 3, 4, 6-テトラ(2-ヒドラジノカルボニルエチル)アセチレン尿素、1-モノ乃至1, 3, 4, 6-テトラ(1-メチル-2-ヒドラジノカルボニルエチル)アセチレン尿素、3-モノ又は3, 4-ビス(1-メチル-2-ヒドラジノカルボニルエチル)-1, 6-ジメチルアセチレン尿素などのアセチレン尿素にC₁₋₄アルキル基などの置換基を有していてもよいN-モノ乃至テトラ(ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆アルキル)アセチレン尿素など]などの他、ヒドラジノカルボニルアルキル基を有する環状ウレイドも含まれる。

[0040] 前記ヒドラジノカルボニルアルキル基(ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆アルキル基など)を有する環状ウレイドとしては、N-モノ又はN, N' -ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)バルビツル酸などのジカルボン酸のウレイド; N-モノ又はN, N' -ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)ウラシルなどのβ-アルデヒド酸のウレイド; N-モノ乃至テトラキス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)尿酸などの環状ジウレイドの他; α-オキシ酸のウレイド、例えば、ヒドラジノカルボニルアルキル基を有するヒダントインなどが挙げられる。

[0041] このヒドラジノカルボニルアルキル基を有するヒダントインとしては、1又は3-モノ(ヒドラジノカルボニルアルキル)ヒダントイン、1, 3-ビス(ヒドラジノカルボニルアルキル)ヒダントインなどが挙げられ、ヒダントインの5位には1又は2つの置換基(メチル基などの直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆アルキル基、フェニル基などのC₆₋₁₀アリール基など)を有していてもよく、5位の2つの置換基は5位の炭素原子とともに環を形成してもよい。このような化合物としては、1-又は3-モノ(ヒドラジノカルボニルアルキル)ヒダントイン[1-(ヒドラジノカルボニルエチル)ヒダントイン、3-(ヒドラジノカルボニルエチル)-5, 5-ジメチルヒダントインなどのヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆アルキ

ルヒダントインなど]、1, 3-ビス(ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆ アルキル)ヒダントイン[1, 3-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-5-メチルヒダントイン、1, 3-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-5-イソプロピルヒダントイン、1, 3-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-5, 5-ジメチルヒダントイン、1, 3-ビス(1-メチル-2-ヒドラジノカルボニルエチル)-5, 5-ジメチルヒダントインなどの5-モノ又は5, 5-ジアルキル-ヒダントイン(ジ直鎖又は分岐鎖状C₁₋₄ アルキル-ヒダントインなど); 1, 3-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-5-フェニルヒダントインなどの5-モノ又は5, 5-ジC₆₋₁₀ アリール-ヒダントイン; 1, 3-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-5, 5-ペンタメチレンスピロヒダントインなどの5, 5-C₃₋₈ アルキレンスピロヒダントインなど]などの他、米国特許第4465830号公報に記載のヒダントインカルボン酸ヒドラジドなどが挙げられる。これらのうち、ヒダントイン環の5位に1又は2つの置換基を有する化合物が好ましい。

[0042] 前記基Xに対応するヘテロ原子含有化合物が環状イミドであるカルボン酸ヒドラジドとしては、ヒドラジノカルボニルアルキル基を有する環状イミドは、N-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)スクシンイミド、N-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)グルタルイミドなどのN-(ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆ アルキル)C₄₋₈ 環状イミドの他、このC₄₋₈ 環状イミドにベンゼン環が縮合したC₈₋₁₂ 縮合環状イミド[N-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)フタルイミド、N-(1-メチル-2-ヒドラジノカルボニルエチル)フタルイミド、N-(ヒドラジノカルボニルエチル)-4-ヒドラジノカルボニルフタルイミド、N-モノ又はN, N'-ビス(ヒドラジノカルボニルエチル)ピロメリットイミドなどのベンゼン環に置換基(メチル基などのC₁₋₄ アルキル基; カルボキシ基; ヒドラジノカルボニル基など)を有していてもよいN-(ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆ アルキル)C₈₋₁₂ 芳香族ポリカルボン酸イミドなど]などが挙げられる。

[0043] 一方、Xが酸素原子であるカルボン酸ヒドラジドには、ビス(ヒドラジノカルボニルメチル)エーテル、ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)エーテル、ビス(1-メチル-2-ヒドラジノカルボニルエチル)エーテルなどのビス(ヒドラジノ直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆ アルキル)エーテルが含まれる。

[0044] 基Xに対応するヘテロ原子含有化合物が脂肪族アルコールであるカルボン酸ヒドラ

ジドとしては、例えば、モノ又はポリ(ヒドラジノカルボニルアルキルオキシ)アルカン[1, 2-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)エタン、1, 3-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)プロパン、1, 4-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)ブタン、1, 3-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)-2, 2-ジメチルプロパン、1, 2, 3-トリス(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)プロパン、テトラキス(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシメチル)メタンなどのモノ又はテトラキス(ヒドラジノカルボニルアルコキシ)アルカン(ヒドラジノカルボニル直鎖状 C_{1-6} アルコキシ直鎖又は分岐鎖状 C_{1-6} アルカン、ヒドラジノカルボニル分岐鎖状 C_{1-6} アルコキシ直鎖又は分岐鎖状 C_{1-6} アルカンなど)など]、ポリアルキレングリコールービス(ヒドラジノカルボニルアルキル)エーテル[ジエチレングリコールービス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)エーテル、ポリエチレングリコールービス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)エーテルなどのポリ C_{2-4} アルキレングリコールービス(ヒドラジノカルボニル C_{1-6} アルキル)エーテルなど]などが挙げられる。

[0045] ヘテロ原子含有化合物が脂環族アルコールであるカルボン酸ヒドラジドの具体例としては、例えば、モノ又はポリ(ヒドラジノカルボニルアルキルオキシ)シクロアルカン[モノ又はジ(ヒドラジノカルボニルエトキシ)シクロヘキサン、ヒドラジノカルボニルエトキシデカリンなどの(ポリ) C_{5-8} シクロアルカンなど]、モノ又はポリ(ヒドラジノカルボニルアルキルオキシ)シクロアルケン[モノ又はジ(ヒドラジノカルボニルエトキシ)シクロヘキセンなどの(ポリ) C_{5-8} シクロアルケン]、モノ又はポリ(ヒドラジノカルボニルアルキルオキシ)シクロアルカジエン[モノ又はジ(ヒドラジノカルボニルエトキシ)シクロヘキサジエンなどの(ポリ) C_{5-8} シクロアルカジエンなど]、水添ビスフェノール類のヒドラジノカルボニルアルキルエーテル[4, 4'-(2-ヒドラジノカルボニルエトキシ)水添ビフェニル、ビス(4-(2-ヒドラジノカルボニルエトキシ)シクロヘキシル)メタンなど]などが挙げられる。

[0046] 基Xに対応するヘテロ原子含有化合物が、芳香族アルコールであるカルボン酸ヒドラジドとしては、モノ(ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状 C_{1-6} アルコキシ)アレーン、ポリ(ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状 C_{1-6} アルコキシ)アレーンなどが挙げられる。このカルボン酸ヒドラジドを構成するアレーン環は、1つ又は複数の置換基(メ

チル基などのC₁₋₄アルキル基、カルボキシル基、ヒドラジノカルボニル基などを有していてもよい。このような化合物には、例えば、モノヒドラジノカルボニルアルコキシC₆₋₁₀アレーン[(ヒドラジノカルボニルメチルオキシ)ベンゼン、(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)ベンゼン、1, 2-, 1, 3-又は1, 4-ビス(ヒドラジノカルボニルメチルオキシ)ベンゼン、1, 2-, 1, 3-又は1, 4-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)ベンゼン、2-, 3-又は4-(ヒドラジノカルボニルメチルオキシ)安息香酸ヒドラジド、2-, 3-又は4-(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)安息香酸ヒドラジド、2-, 3, 又は4-(1-メチル-2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)安息香酸ヒドラジド、(ヒドラジノカルボニルメチルオキシ)ナフタレン、3-(ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)-2-ナフタレンカルボン酸ヒドラジド、6-(ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)-2-ナフタレンカルボン酸ヒドラジドなど]、モノ又はビス(ヒドラジノカルボニルアルコキシ)ビスC₆₋₁₀アリール[4, 4'-ビス(ヒドラジノカルボニルメチルオキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(1-メチル-2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)ビフェニル、4'-(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)-4-ビフェニルカルボン酸ヒドラジドなどのビフェニル類; 4, 4'-ビス(ヒドラジノカルボニルメチルオキシ)ジフェニルメタン、ビス(4-(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)フェニル)メタン、2, 2-ビス(4-(ヒドラジノカルボニルメチルオキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(1-メチル-2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)フェニル)プロパンなどのビスC₆₋₁₀アリール直鎖又は分岐鎖状C₁₋₄アルカン類; ビス(4-(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)フェニル)エーテル、ビス(4-(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)フェニル)ケトンなど]などの他、特開昭58-131953号公報、特開昭59-24714号公報及び特開昭61-183316号公報などに記載のカルボン酸ヒドラジドなどが含まれる。これらのカルボン酸ヒドラジドの調製方法は、例えば、特開昭58-131953号公報、特開昭59-24714号公報、及び特開昭61-183316号公報

などを参照できる。

- [0047] ヘテロ原子含有化合物が、脂環族エーテルであるカルボン酸ヒドラジドの具体例としては、例えば、1-エトキシ-4-(2'-ヒドラジノカルボニルエチル)シクロヘキサンのなどのC₁₋₁₀アルコキシ-ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆アルキル-C₅₋₈シクロアルカン;シクロヘキシル-4-(2'-ヒドラジノカルボニルエチル)シクロヘキシルエーテル、ビス(4-(2'-ヒドラジノカルボニルエチル)シクロヘキシル)エーテルなどのビス((モノ又はビスヒドラジノカルボニルC₁₋₆アルキル)C₅₋₈シクロアルキル)エーテル(ビス(ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆アルキルC₅₋₈シクロアルキル)エーテルなど)などが挙げられる。
- [0048] ヘテロ原子含有化合物が、芳香族エーテルであるカルボン酸ヒドラジドの具体例としては、例えば、1-エトキシ-4-(2'-ヒドラジノカルボニルエチル)ベンゼンなどのC₁₋₁₀アルコキシ-ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆アルキル-C₆₋₁₀アレーン;4-(2'-ヒドラジノカルボニルエチル)フェニル-フェニルエーテル、ビス(4-(2'-ヒドラジノカルボニルエチル)フェニル)エーテルなどのビス((モノ又はビスヒドラジノカルボニルC₁₋₆アルキル)C₆₋₁₀アリール)エーテル(ビス(ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆アルキルC₆₋₁₀アリール)エーテルなど)などが挙げられる。
- [0049] 前記基Xに対応するヘテロ原子含有化合物が、酸素含有環であるカルボン酸ヒドラジドとしては、例えば、ヒドラジノカルボニルアルキル(例えば、ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆アルキル)オキサシクロアルカン[ヒドラジノカルボニルエチルテトラヒドロフラン、5-メチロール-5-エチル-2-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-1, 3-ジオキサン、5-メチロール-5-エチル-2-(ヒドラジノカルボニルアルキル)-1, 3-ジオキサン(5-メチロール-5-エチル-2-(1, 1-ジメチル-2-ヒドラジノカルボニルエチル)-1, 3-ジオキサンなど)などのオキサシクロアルカン環に前記例示の置換基(アルキル基、ヒドロキシアルキル基など)を有していてもよい5~8員モノ又はポリオキサシクロアルカン(モノ又はジオキサシクロアルカンなど)など]、ヒドラジノカルボニルアルキル(例えば、ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆アルキル)オキサスピロアルカン[例えば、3, 9-ビス(ヒドラジノカルボニルアルキル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン(例えば、3, 9-ビス(ヒドラジノ

カルボニルメチル) - 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル) - 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-1-ヒドラジノカルボニルメチル) - 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンなど)などのモノ又はポリオキサスピロC₆₋₂₀アルカン(モノ乃至テトラオキサスピロC₈₋₁₆アルカンなど)など]、ヒドラジノカルボニルアルキル基(ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆アルキル基など)を有するオキサシクロアルケン又はオキサシクロアルカジエン(ヒドラジノカルボニルエチルフラン、ヒドラジノカルボニルエチルピラン、ヒドラジノカルボニルエチル-2H, 4H-1, 3-ジオキシシンなどの5~8員のモノ又はジオキサシクロアルケン又はシクロアルカジエン;ヒドラジノカルボニルエチルイソベンゾフラン、ヒドラジノカルボニルエチルクロメンなど)などが挙げられる。

[0050] これらのヘテロ原子含有脂肪族カルボン酸のヒドラジドは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0051] 前記ヘテロ原子含有脂肪族カルボン酸のヒドラジドのうち、ヒドラジノカルボニル直鎖又は分岐鎖状C₁₋₄アルキル基を有するヘテロ原子含有化合物(例えば、環状ウレイド化合物などの環状アミン、オキサスピロアルカンなどの環状エーテルなど)などが好ましい。前記脂肪族カルボン酸ヒドラジドとしては、特に、5位に直鎖又は分岐鎖状アルキル基などの置換基を有していてもよいヒドラジノカルボニルアルキルヒダントイン類[1, 3-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル) - 5-イソプロピルヒダントインなどの1, 3-ビス(ヒドラジノカルボニルアルキル) - 5-モノ(又は5, 5-ジ)アルキルヒダントインなど]、3, 9-ビス(ヒドラジノカルボニルアルキル) - 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン(3, 9-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル) - 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンなど)などのモノ又はポリ(ヒドラジノカルボニルアルキル) - オキサスピロC₆₋₂₀アルカン(モノオキサスピロアルカン、ポリオキサスピロアルカンなど)などが好ましい。

[0052] このようなカルボン酸ヒドラジドを用いると、従来の安定剤をはるかに凌駕する安定化効果が少量添加で発現し、成形加工性(離型性、モールドデポジット)に優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることができる。また、成形品からの染み出し特性(ブル

ーミング性)も大幅に改善できる。

[0053] 前記脂肪族カルボン酸ヒドラジドの割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0.001～20重量部、好ましくは0.005～10重量部、さらに好ましくは0.01～5重量部(例えば、0.05～2重量部)程度であってもよい。

[0054] 前記カルボン酸ヒドラジドは単独であってもポリアセタール樹脂に対して顕著な安定性及び加工安定性を付与できるが、さらに、酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤、耐候(光)安定剤、耐衝撃改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤及び充填剤から選択された少なくとも一種と組み合わせて用いてもよい。

[0055] なお、安定剤(酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤及び耐候(光)安定剤)の多くは、分子内にエステル結合 $[-C(=O)O-]$ を構造単位として含んでいる。前記カルボン酸ヒドラジドはこのようなエステル結合を有する安定剤と組み合わせて用いてもポリアセタール樹脂を安定化することができる。

[0056] (酸化防止剤)

酸化防止剤には、ヒンダードフェノール系化合物、及びヒンダードアミン系化合物などが含まれる。

[0057] ヒンダードフェノール系化合物としては、慣用のフェノール系酸化防止剤又は安定剤、例えば、単環式ヒンダードフェノール化合物(2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールなど)、炭化水素基又はイオウ原子を含む基で連結された多環式ヒンダードフェノール化合物[2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタンなどの C_{1-10} アルキレンビス乃至テトラキス(*t*-ブチルフェノール)類;4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)などの C_{2-10} アルケニレン又はジエニレンビス乃至テトラキス(*t*-ブチルフェノール)類;1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどの C_{6-20} アリーレン又はアラルキレンビス乃至テトラキス(*t*-ブチルフェノール)類;4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)などのイオウ原子を有する基で連結されたビス(*t*-ブチルフェノール)類など]、エステル基又はアミド基を有するヒンダードフェノール化合物[*n*-オクタデシル-3-(4

' -ヒドロキシ-3' , 5' -ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、*n*-オクタデシル-2-(4' -ヒドロキシ-3' , 5' -ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネートなどのC₂₋₁₀アルキレンカルボニルオキシ基を有する*t*-ブチルフェノール; 1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などの脂肪酸のポリオールエステルで連結されたビス乃至テトラキス(*t*-ブチルフェノール)類; 3, 9-ビス[2-{3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンなどのヘテロ環基とC₂₋₁₀アルキレンカルボニルオキシ基とを有するビス乃至テトラキス(*t*-ブチルフェノール)類; 2-*t*-ブチル-6-(3' -*t*-ブチル-5' -メチル-2' -ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレートなどのC₃₋₁₀アルケニルカルボニルオキシ基を有する*t*-アルキルフェノール(例えば、*t*-ブチルフェノール及び*t*-ペンチルフェノールなど); ジ-*n*-オクタデシル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートなどのホスホン酸エステル基を有するヒンダードフェノール化合物; *N*, *N*' -ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ジヒドロシナムアミド、*N*, *N*' -エチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、*N*, *N*' -テトラメチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、*N*, *N*' -ヘキサメチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、*N*, *N*' -エチレンビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、*N*, *N*' -ヘキサメチレンビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、*N*, *N*' -ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、*N*, *N*' -ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、1, 3, 5-トリ(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリ(4-*t*-ブ

チルー3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌレートなどのアミド単位を有するヒンダードフェノール化合物など]などが含まれる。中でも、*t*-ブチル(特に複数の*t*-ブチル)基を有するフェノール化合物(特に複数の*t*-ブチルフェノール部位を有する化合物)が好ましい。これらのヒンダードフェノール系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0058] 前記ヒンダードアミン系化合物としては、立体障害性基を有するピペリジン誘導体、例えば、エステル基含有ピペリジン誘導体[4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの脂肪族アシルオキシピペリジン(C_{2-20} 脂肪族アシルオキシ-テトラメチルピペリジンなど); 4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの芳香族アシルオキシピペリジン(C_{7-11} 芳香族アシルオキシ-テトラメチルピペリジンなど); ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)オギザレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)アジペート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジル)アジペート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジル)セバケートなどの脂肪族ジ又はトリカルボン酸-ビス又はトリスピペリジルエステル(C_{2-20} 脂肪族ジカルボン酸-ビスピペリジルエステルなど); ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)テレフタレート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレートなどの芳香族ジ乃至テトラカルボン酸-ビス乃至テトラキスピペリジルエステル(芳香族ジ又はトリカルボン酸-ビス又はトリスピペリジルエステルなど)など]、エーテル基含有ピペリジン誘導体[4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの C_{1-10} アルコキシピペリジン(C_{1-6} アルコキシ-テトラメチルピペリジンなど); 4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの C_{5-8} シクロアルキルオキシ-ピペリジン; 4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのアリールオキシピペリジン; 4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキルオキシ-ピペリジン; 1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジルオキシ)エタンなどのアルキレンジ

オキシビスピペリジン(C₁₋₁₀ アルキレンジオキシービスピペリジンなど)など]、アミド基含有ピペリジン誘導体[4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのカルバモイルオキシピペリジン;ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメートなどのカルバモイルオキシ置換アルキレンジオキシービスピペリジンなど]などが挙げられる。また、高分子量のピペリジン誘導体重縮合物(コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ{6-[(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル][2-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)アミノ]ヘキサメチレン[4-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)イミノ]}など)なども含まれる。これらのヒンダードアミン系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0059] これらの酸化防止剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。前記酸化防止剤の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.001~5重量部、好ましくは0.005~3重量部、さらに好ましくは0.01~2重量部程度であってもよい。

[0060] (加工安定剤)

加工安定剤としては、(a)長鎖脂肪酸又はその誘導体、(b)ポリオキシアルキレングリコール、(c)シリコーン系化合物などから選択された少なくとも一種が挙げられる。

[0061] (a)長鎖脂肪酸又はその誘導体

長鎖脂肪酸は、飽和脂肪酸であってもよく、不飽和脂肪酸であってもよい。また、一部の水素原子がヒドロキシル基などの置換基で置換されたものも使用できる。このような長鎖脂肪酸としては、炭素数10以上の1価又は2価の脂肪酸、例えば、炭素数10以上の1価の飽和脂肪酸[カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、モンタン酸などのC₁₀₋₃₄ 飽和脂肪酸(好ましくはC₁₀₋₃₀ 飽和脂肪酸)など]、炭素数10以上の1価の不飽和脂肪酸[オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エルカ酸などのC₁₀₋₃₄ 不飽和脂肪酸(好ましくはC₁₀₋₃₀ 不飽和脂肪酸)など]、炭素数10以上の2価の脂肪酸(二塩基性脂肪酸)[セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、タプシア酸などの二価のC₁₀₋₃₀ 飽和脂肪酸(好ましくは二価のC₁₀₋₂₆ 飽和脂肪酸);デセン二酸、ドデセン二酸などの二価

のC₁₀₋₃₀ 不飽和脂肪酸(好ましくは二価のC₁₀₋₂₆ 不飽和脂肪酸)など]が例示できる。前記脂肪酸には、1つ又は複数のヒドロキシル基を分子内に有する脂肪酸(例えば、12-ヒドロキシステアリン酸などのヒドロキシ飽和C₁₀₋₂₆ 脂肪酸など)も含まれる。これらの脂肪酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。前記脂肪酸のうち、一価のC₁₀₋₂₆ 飽和又は不飽和脂肪酸、及び二価のC₁₀₋₂₀ 飽和又は不飽和脂肪酸が好ましい。

[0062] 長鎖脂肪酸の誘導体には、脂肪酸エステル及び脂肪酸アミドなどが含まれる。前記脂肪酸エステルとしては、その構造は特に制限されず、直鎖状又は分岐状脂肪酸エステルのいずれも使用でき、前記長鎖脂肪酸とアルコールとのエステル(モノエステル、ジエステル、トリエステル及びテトラエステルなどの1つ又は複数のエステル結合を有するエステルなど)が挙げられる。長鎖脂肪酸エステルを構成するアルコールは、特に制限されず、一価アルコールでもよいが、通常、多価アルコールを使用する場合が多い。

[0063] 前記多価アルコールとしては、炭素数が2〜8程度、好ましくは2〜6程度の多価アルコール又はその重合体、例えば、アルキレングリコール[エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのC₂₋₈ アルキレングリコール(好ましくはC₂₋₆ アルキレングリコール)など]などのジオール類;グリセリン、トリメチロールプロパン又はこれらの誘導体などのトリオール類;ペンタエリスリトール、ソルビタン又はこれらの誘導体などのテトラオール類;及びこれらの多価アルコール類の単独又は共重合体(例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルキレングリコールの単独又は共重合体、ポリグリセリン、ジペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトールなど)などが例示できる。前記ポリオキシアルキレングリコールの平均重合度は2以上(例えば、2〜500)、好ましくは2〜400(例えば、2〜360)程度であり、さらに好ましくは平均重合度16以上(例えば、20〜200程度)である。なお、多価アルコールとして、ポリオキシアルキレングリコールを用いる場合、エステルを構成する長鎖脂肪酸として、炭素数12以上の脂肪酸、例えば、一価のC₁₂₋₂₆ 飽和又は不飽和脂肪酸、及び二価のC₁₂₋₂₀ 飽和又は不飽和脂肪酸などを使用するのが好ましい。前記アルコールも単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

- [0064] このような長鎖脂肪酸エステル为例としては、エチレングリコールモノ又はジパルミチン酸エステル、エチレングリコールモノ又はジステアリン酸エステル、エチレングリコールモノ又はジベヘン酸エステル、エチレングリコールモノ又はジモンタン酸エステル、グリセリンモノ乃至トリパルミチン酸エステル、グリセリンモノ乃至トリステアリン酸エステル、グリセリンモノ乃至トリベヘン酸エステル、グリセリンモノ乃至トリモンタン酸エステル、ペンタエリスリトールモノ乃至テトラパルミチン酸エステル、ペンタエリスリトールモノ乃至テトラステアリン酸エステル、ペンタエリスリトールモノ乃至テトラベヘン酸エステル、ペンタエリスリトールモノ乃至テトラモンタン酸エステル、ポリグリセリントリステアリン酸エステル、トリメチロールプロパンモノパルミチン酸エステル、ペンタエリスリトールモノウンデシル酸エステル、ソルビタンモノステアリン酸エステル、ポリアルキレングリコール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど)のモノ又はジラウレート、モノ又はジパルミテート、モノ又はジステアレート、モノ又はジベヘネート、モノ又はジモンタネート、モノ又はジオレート、モノ又はジリノレートなどが挙げられる。
- [0065] 前記誘導体のうち、脂肪酸アミドとしては、前記長鎖脂肪酸(一価又は二価の長鎖脂肪酸)とアミン類(モノアミン、ジアミン、ポリアミン類など)との酸アミド(モノアミド、ビスアミドなど)が使用できる。酸アミドのうち、特にビスアミドが好ましい。
- [0066] モノアミドとしては、例えば、カプリン酸アミド、ラウリン酸アミド、ミスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、アラキン酸アミド、ベヘン酸アミド、モンタン酸アミドなどの飽和脂肪酸の第1級酸アミド、オレイン酸アミドなどの不飽和脂肪酸の第1級酸アミド、ステアリルステアリン酸アミド、ステアリルオレイン酸アミドなどの飽和及び/又は不飽和脂肪酸とモノアミンとの第2級酸アミドなどが例示できる。
- [0067] ビスアミドには C_{1-6} アルキレンジアミン(特に、 C_{1-2} アルキレンジアミン)と前記脂肪酸とのビスアミドなどが含まれ、その具体例としては、エチレンジアミン-ジパルミチン酸アミド、エチレンジアミン-ジステアリン酸アミド(エチレンビスステアリルアミド)、ヘキサメチレンジアミン-ジステアリン酸アミド、エチレンジアミン-ジベヘン酸アミド、エチレンジアミン-ジモンタン酸アミド、エチレンジアミン-ジオレイン酸アミド、エチレンジアミン-ジエルカ酸アミドなどが挙げられ、さらにエチレンジアミン-(ステアリン酸アミド)オレイン酸アミドなどのアルキレンジアミンのアミン部位に異なるアシル基が結合し

た構造を有するビスアミドなども使用できる。前記酸アミドにおいて、酸アミドを構成する脂肪酸は飽和脂肪酸であるのが好ましい。

[0068] これらの長鎖脂肪酸又はその誘導体は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0069] (b) ポリオキシアルキレングリコール

ポリオキシアルキレングリコールには、アルキレングリコール[例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコールなどの C_{2-6} アルキレングリコール(好ましくは C_{2-4} アルキレングリコール)など]の単独又は共重合体、それらの誘導体などが含まれる。

[0070] ポリオキシアルキレングリコールの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリ C_{2-6} オキシアルキレングリコール(好ましくはポリ C_{2-4} オキシアルキレングリコール)、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体(ランダム又はブロック共重合体など)、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノブチルエーテルなどの共重合体などが挙げられる。これらのうち、オキシエチレン単位を有する重合体、例えば、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体及びそれらの誘導体などが好ましい。

[0071] ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量は、 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$ (例えば、 $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$)、好ましくは $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ (例えば、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$)程度である。ポリオキシアルキレングリコールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0072] (c) シリコーン系化合物

シリコーン系化合物には、(ポリ)オルガノシロキサンなどが含まれる。(ポリ)オルガノシロキサンとしては、ジアルキルシロキサン(例えば、ジメチルシロキサンなど)、アルキルアリールシロキサン(例えば、フェニルメチルシロキサンなど)、ジアリールシロキサン(例えば、ジフェニルシロキサンなど)などのモノオルガノシロキサン、これらの単独重合体(例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサンなど)又は共重合体などが例示できる。なお、ポリオルガノシロキサンは、オリゴマーであっても

よい。

[0073] また、(ポリ)オルガノシロキサンには、分子末端や主鎖に、エポキシ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アミノ基又は置換アミノ基(ジアルキルアミノ基など)、エーテル基、ビニル基、(メタ)アクリロイル基などの置換基を有する変性(ポリ)オルガノシロキサン(例えば、変性シリコーン)なども含まれる。これらのシリコーン系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0074] 前記加工安定剤の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部、さらに好ましくは0.03~3重量部程度から選択でき、特に0.03~2重量部程度であってもよい。

[0075] (耐熱安定剤)

前記耐熱安定剤には、(a)塩基性窒素化合物、(b)有機カルボン酸又は有機カルボン酸金属塩、(c)アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、(d)ハイドロタルサイト、(e)ゼオライト及び(f)ホスフィン化合物などが含まれる。

[0076] (a)塩基性窒素化合物

塩基性窒素化合物としては、アミノトリアジン化合物、グアニジン化合物、尿素化合物、アミノ酸化合物、アミノアルコール化合物、イミド化合物、アミド化合物及びヒドラジン化合物から選択された少なくとも一種が使用できる。

[0077] アミノトリアジン化合物には、メラミン又はその誘導体[メラミン、メラミン縮合体(メラム、メレム、メロン)など]、グアニミン又はその誘導体、及びアミノトリアジン樹脂[メラミンの共縮合樹脂(メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール-メラミン樹脂、メラミン-フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアニミン-メラミン樹脂、芳香族ポリアミン-メラミン樹脂など)、グアニミンの共縮合樹脂(ベンゾグアニミン-ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアニミン-フェノール-ホルムアルデヒド樹脂など)など]が含まれる。

[0078] 前記アミノトリアジン化合物のうち、グアニミン誘導体には、脂肪族グアニミン化合物[モノグアニミン類(バレログアニミン、カプログアニミン、ヘプタノグアニミン、カプリログアニミン、ステアログアニミンなどのC₁₋₂₄アルキル置換グアニミンなど)、アルキレンビスグアニミン類(サクシノグアニミン、グルタログアニミン、アジポグアニミン、ピメログ

アナミン、スベログアナミン、アゼログアナミン、セバコグアナミンなどのC₁₋₂₄アルキレンービスグアナミンなど)、脂環族グアナミン系化合物[モノグアナミン類(シクロヘキサンカルボグアナミン、ノルボルネンカルボグアナミン、シクロヘキセンカルボグアナミン、ノルボルナンカルボグアナミン及びそれらの官能基置換体(アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アセトアミノ基、ニトリル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、フェニル基、クミル基、ヒドロキシフェニル基などの官能基がシクロアルカン残基に1~3個置換した誘導体など)など)など]、芳香族グアナミン系化合物[モノグアナミン類(ベンゾグアナミン及びその官能基置換体(アルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アミノ基、アセトアミノ基、ニトリル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、フェニル基、クミル基、ヒドロキシフェニル基などの官能基がベンゾグアナミンのフェニル残基に1~5個置換した誘導体など:例えば、o-、m-又はp-トルグアナミン、o-、m-又はp-キシログアナミン、o-、m-又はp-フェニルベンゾグアナミン、o-、m-又はp-ヒドロキシベンゾグアナミン、4-(4'-ヒドロキシフェニル)ベンゾグアナミン、o-、m-又はp-ニトリルベンゾグアナミン、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシベンゾグアナミン、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾグアナミンなど)、 α -又は β -ナフトグアナミン及びそれらの官能基置換誘導体、ポリグアナミン類(フタログアナミン、イソフタログアナミン、テレフタログアナミン、ナフタレンジグアナミン、ビフェレンジグアナミンなど)、アラルキル又はアラルキレンジグアナミン類(フェニルアセトグアナミン、 β -フェニルプロピオグアナミン、o-、m-又はp-キシリレンビスグアナミンなど)など)など]、ヘテロ原子含有グアナミン系化合物[アセタール基含有グアナミン類(2,4-ジアミノ-6-(3,3-ジメトキシプロピル-s-トリアジンなど)、ジオキサン環含有グアナミン類([2-(4',6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル)エチル]-1,3-ジオキサン、[2-(4',6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル)エチル]-4-エチル-4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサンなど)、テトラオキソスピロ環含有グアナミン類(CTU-グアナミン、CMTU-グアナミンなど)、イソシアヌル環含有グアナミン類(1,3,5-トリス[2-(4',6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル)エチル]イソシアヌレート、1,3,5-トリス[3-(4',6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル)プロ

ピル]イソシアヌレートなど)、イミダゾール環含有グアニミン類(特開昭47-41120号公報記載のグアニミン化合物など)、特開2000-154181号公報記載のグアニミン化合物などが挙げられる。また、上記のメラミン、メラミン誘導体、グアニミン系化合物のアルコキシメチル基がアミノ基に置換した化合物[例えば、モノ乃至ヘキサメトキシメチルメラミン、モノ乃至テトラメトキシメチルベンゾグアニミン、モノ乃至オクタメトキシメチルCTU-グアニミンなど]なども含まれる。

[0079] グアニジン化合物には、例えば、非環状グアニジン(グリコシアミン、グアノリン、グアニジン、シアノグアニジンなど)、環状グアニジン(グリコシアミジン、クレアチニンなどのグリコシアミジン類;オキサリルグアニジン、2, 4-ジイミノパラバン酸などのオキサリルグアニジン又はその構造と類似の環状グアニジンなど);イミノ基置換ウラゾール化合物(イミノウラゾール、グアナジンなど);イソシアヌール酸イミド類(イソアンメリド、イソアンメリンなど);マロニルグアニジン、タルトロニルグアニジン;メソキサリルグアニジンなどが挙げられる。

[0080] 尿素化合物としては、例えば、非環状尿素化合物[尿素、アルキル基などの置換基が置換したN-置換尿素、非環状の尿素縮合体(ビウレット、ビウレアなどの尿素の多量体;メチレン二尿素、ホルム窒素などの尿素とアルデヒド化合物との縮合体、オリゴ又はポリC₁₋₁₂アルキレン尿素(オリゴ又はポリノナメチレン尿素など)など)など]、環状尿素化合物[環状モノウレイド、例えば、C₁₋₁₀アルキレン尿素(エチレン尿素、クロトニリデン尿素など)、アリーレン尿素(イメサチンなど)、ジカルボン酸のウレイド(パラバン酸、バルビツル酸、イソシアヌール酸、ウラミルなど)、β-アルデヒド酸のウレイド(ウラシル、チミン、ウラゾールなど)、α-オキシ酸のウレイド(ヒダントイン類、例えば、ヒダントイン;5-メチルヒダントインなどの5-直鎖又は分岐C₁₋₆アルキル-ヒダントイン;5-フェニルヒダントイン、5-(o-, m-, 又はp-ヒドロキシフェニル)ヒダントイン、5-(o-, m-, 又はp-アミノフェニル)ヒダントインなどのアリール基にヒドロキシル基やアミノ基などの置換基を有していてもよい5-C₆₋₁₀アリールヒダントイン;5-ベンジルヒダントインなどの5-C₆₋₁₀アリールC₁₋₄アルキル-ヒダントイン;5, 5-ジメチルヒダントインなどの5, 5-ジ直鎖又は分岐C₁₋₆アルキル-ヒダントイン;5-メチル-5-フェニルヒダントインなどの5-直鎖又は分岐C₁₋₆アルキル-5-C₆₋₁₀アリールヒ

ダントイン; 5, 5-ジフェニルヒダントインなどの5, 5-ジC₆₋₁₀ アリールヒダントイン; 5, 5-ジベンジルヒダントインなどの5, 5-ビス(C₆₋₁₀ アリールC₁₋₄ アルキル)ヒダントイン; ペンタメチレンビスヒダントインなどのC₁₋₁₀ アルキレン-ビスヒダントイン; アラントイン又はその金属塩(アラントインジヒドロキシアリウム塩などのAl塩など)など; 環状ジウレイド、例えば、尿酸、アルキル置換尿酸、アセチレン尿素(グリコールウリル)又はその誘導体(モノ乃至テトラ(C₁₋₄ アルコキシC₁₋₄ アルキル)グリコールウリルなど)、クロチリデンジウレア、 α -オキシ酸のジウレイド(1, 1'-メチレンビス(5, 5-ジメチルヒダントイン)など)、p-ウラジンなどのジウレア、ジカルボン酸のジウレイド(アロキサンチン、プルプル酸など)など]などが例示できる。

[0081] アミノ酸類としては、 α -アミノ酸[モノアミノモノカルボン酸類(グリシン、アラニン、バリン、ノルバリン、ロイシン、ノルロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、チロシン、ジヨードチロシン、スリナミン、トレオニン、セリン、プロリン、ヒドロキシプロリン、トリプトファン、メチオニン、シスチン、システイン、シトルリン、 α -アミノ酪酸、ヘキサヒドロピコリン酸、テアニン、o-又はm-チロシンなど)、モノアミノジカルボン酸類(アスパラギン酸、グルタミン酸、アスパラギン、グルタミン、ヘキサヒドロジピコリン酸、ヘキサヒドロキノリン酸など)、ジアミノモノカルボン酸類(リジン、ヒドロキシリジン、アルギニン、ヒスチジンなど)など]、 β -アミノ酸(β -アラニン、 β -アミノ酪酸、ヘキサヒドロシニコメロン酸など)、 γ -アミノ酸(γ -アミノ酪酸など)、 δ -アミノ酸(δ -アミノ-n-吉草酸など)などが例示できる。なお、アミノ酸類は、D-体、L-体、DL-体の何れであってもよく、さらに、カルボalkシル基が金属塩化(アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩など)、アミド化、ヒドラジド化、エステル化(メチルエステル、エチルエステルなど)されたアミノ酸誘導体も含む。

[0082] アミノアルコール化合物には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンなどのアミノC₁₋₁₀ 脂肪族モノ又はポリオールが挙げられる。

[0083] イミド化合物としては、フタル酸イミド、トリメルिट酸イミド、ピロメルिट酸イミドなどの芳

香族多価カルボン酸イミドなど可以使用できる。

[0084] アミド化合物には、脂肪族カルボン酸アミド類(マロンアミド、アジピン酸アミド、セバシン酸アミド、ドデカン二酸アミドなど)、環状カルボン酸アミド類(ϵ -カプロラクタムなど)、芳香族カルボン酸アミド(安息香酸アミド、*o*-、*m*-又は*p*-アミノベンズアミド、イソフタル酸ジアミド、テレフタル酸アミドなど)、ポリアミド系樹脂[例えば、ナイロン3(ポリ β -アラニン)、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、ナイロン6-10、ナイロン6-11、ナイロン6-12、ナイロン6-66-610、ナイロン9Tなど]、ポリエステルアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、架橋体であってもよいポリ(メタ)アクリル酸アミド単独又は共重合体[米国特許第5011890号公報に記載の重合体など]、ポリ(ビニルラクタム)単独又は共重合体[ポリ(*N*-ビニルピロリドン)の単独又は共重合体など](例えば、特開昭55-52338号公報、米国特許第3204014号公報に記載の単独又は共重合体など)、ポリ(*N*-ビニルカルボン酸アミド)、*N*-ビニルカルボン酸アミドと他のビニルモノマーとの共重合体(例えば、特開2001-247745号公報、特開2001-131386号公報、特開平8-311302号公報、特開昭59-86614号公報、米国特許第5455042号公報、米国特許第5407996号公報、米国特許第5338815号公報に記載の単独又は共重合体など)が挙げられる。

[0085] ヒドラジン化合物には、カルボン酸ヒドラジドが含まれるが、このカルボン酸ヒドラジドは、前記ヘテロ原子含有脂肪族カルボン酸のヒドラジドとは異なり、カルボン酸ヒドラジドを構成するカルボン酸は実質的にヘテロ原子を含まない。このようなヒドラジン化合物には、例えば、脂肪酸ヒドラジド(ラウリン酸ヒドラジド、ステアリン酸ヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジドなど)、芳香族カルボン酸ヒドラジド(安息香酸ヒドラジド、ナフトエ酸ヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド、*p*-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジドなど)などが含まれる。

[0086] (b)有機カルボン酸又は有機カルボン酸金属塩

有機カルボン酸としては、 pK_a が3.6以上のカルボキシル基含有化合物が使用できる。このような有機カルボン酸としては、例えば、特開2000-239484号公報に記

載の有機カルボン酸などが例示できる。

[0087] 有機カルボン酸金属塩としては、有機カルボン酸と金属(Li, Na, Kなどのアルカリ金属; Mg, Caなどのアルカリ土類金属; Znなどの遷移金属など)との塩が挙げられる。

[0088] 前記金属塩を構成する有機カルボン酸は、低分子又は高分子のいずれであってもよく、前記長鎖脂肪酸の項で例示した長鎖飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸など
の他、炭素数10未満の低級の飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸の重合体なども使用できる。また、これらの脂肪族カルボン酸はヒドロキシル基を有していてもよい。前記低級の飽和脂肪族カルボン酸としては、飽和C₁₋₉モノカルボン酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、カプリル酸など)、飽和C₂₋₉ジカルボン酸(シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸など)、及びこれらのオキシ酸(グリコール酸、乳酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、クエン酸など)などが例示できる。

[0089] 低級の不飽和脂肪族カルボン酸としては、不飽和C₃₋₉モノカルボン酸[(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸など]、不飽和C₄₋₉ジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)、及びこれらのオキシ酸(プロピオール酸など)などが例示できる。

[0090] また、不飽和脂肪族カルボン酸の重合体としては、重合性不飽和カルボン酸[α , β -エチレン性不飽和カルボン酸、例えば、(メタ)アクリル酸などの重合性不飽和モノカルボン酸、重合性不飽和多価カルボン酸(イタコン酸、マレイン酸、フマル酸など)、前記多価カルボン酸の酸無水物又はモノエステル(マレイン酸モノエチルなどのモノC₁₋₁₀アルキルエステルなど)など]とオレフィン(エチレン、プロピレンなどの α -C₂₋₁₀オレフィンなど)との共重合体などが挙げられる。

[0091] これらの有機カルボン酸又は有機カルボン酸金属塩は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

[0092] 好ましい有機カルボン酸金属塩は、アルカリ金属有機カルボン酸塩(クエン酸リチウム、クエン酸カリウム、クエン酸ナトリウム、ステアリン酸リチウム、12-ヒドロキシステアリン酸リチウムなど)、アルカリ土類金属有機カルボン酸塩(酢酸マグネシウム、酢酸カ

ルシウム、クエン酸マグネシウム、クエン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなど)、アイオノマー樹脂(前記重合性不飽和多価カルボン酸とオレフィンとの共重合体に含有されるカルボキシル基の少なくとも一部が前記金属のイオンにより中和されている樹脂)などである。前記アイオノマー樹脂は、例えば、ACL YN(アライド・シグナル社製)、ハイミラン(三井デュポンポリケミカル社製)、サーリン(デュポン社製)などとして市販されている。

[0093] 前記金属塩のうち、安定化効果の点で、クエン酸カルシウム、クエン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどのアルカリ土類金属塩が好ましい。特に、クエン酸カルシウム、クエン酸マグネシウムなどのオキシ酸のアルカリ土類金属塩が好ましい。

[0094] (c)アルカリ又はアルカリ土類金属化合物

アルカリ又はアルカリ土類金属化合物には、CaO、MgOなどの金属酸化物、LiOH、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂などの金属水酸化物、金属無機酸塩(Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃などの金属炭酸塩、ホウ酸塩やリン酸塩などの無機酸塩など)などの無機化合物が含まれ、特に、金属酸化物及び金属水酸化物が好ましい。また、前記化合物のうち、アルカリ土類金属化合物が好ましい。

[0095] これらのアルカリ又はアルカリ土類金属化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0096] (d)ハイドロタルサイト

ハイドロタルサイトとしては、特開昭60-1241号公報及び特開平9-59475号公報などに記載されているハイドロタルサイト類、例えば、下記式で表されるハイドロタルサイト化合物などが使用できる。

[0097]
$$[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}]^{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$$

 (式中、M²⁺はMg²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Co²⁺などの2価金属イオンを示し、M³⁺はAl³⁺、Fe³⁺、Cr³⁺などの3価金属イオンを示す。Aⁿ⁻はCO₃²⁻、OH⁻、HPO₄²⁻、SO₄²⁻などのn価(特に1価又は2価)のアニオンを示す。xは、0<x<0.5であり、mは、0≤m<1であ

る。)

これらのハイドロタルサイトは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0098] なお、ハイドロタルサイトは、「DHT-4A」、「DHT-4A-2」、「アルカマイザー」などとして協和化学工業(株)から入手可能である。

[0099] (e)ゼオライト

ゼオライトとしては、特に制限されないが、H型以外のゼオライト、例えば、特開平7-62142号公報に記載されているゼオライト[最小単位セルがアルカリ及び／又はアルカリ土類金属の結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライト(A型、X型、Y型、L型、及びZSM型ゼオライト、モルデン沸石型ゼオライト;チャバザイト、モルデン沸石、ホージャサイトなどの天然ゼオライトなど)など]などが使用できる。

[0100] これらのゼオライトは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0101] なお、A型ゼオライトは、「ゼオラムシリーズ(A-3、A-4、A-5)」、「ゼオスターシリーズ(KA-100P、NA-100P、CA-100P)」などとして、また、X型ゼオライトは、「ゼオラムシリーズ(F-9)」、「ゼオスターシリーズ(NX-100P)」、Y型ゼオライトは、「HSZシリーズ(320NAA)」などとして東ソー(株)、日本化学工業(株)から入手可能である。

[0102] (f)ホスフィン化合物

ホスフィン化合物には、アルキルホスフィン(例えば、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィンなどのトリC₁₋₁₀アルキルホスフィンなど)、シクロアルキルホスフィン(例えば、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリC₅₋₁₂シクロアルキルホスフィンなど)、アリールホスフィン(例えば、トリフェニルホスフィン、p-トリルジフェニルホスフィン、ジ-p-トリルフェニルホスフィン、トリ-m-アミノフェニルホスフィン、トリ(2,4-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリ(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフィン、トリ(o-, m-又はp-トリル)ホスフィンなどのアミノ基やC₁₋₄アルキル基などの置換基を有していてもよいトリC₆₋₁₂アリールホスフィンなど)、アラルキルホスフィン(例えば、トリ(o-, m-又はp-アニシルホスフィンなどのトリ(C₆₋₁₂アリールC₁₋₄アルキル)ホスフィンなど)、アリールアルケニルホスフィン(例えば、ジフェニルビニルホスフィン、アリルジフェニルホスフィンなどのモノ又はジC₆₋₁₂アリールージ又はモノC₂₋₁₀アルケニ

ルホスフィンなど)、アリールアラルキルホスフィン(例えば、p-アニシルジフェニルホスフィン、ジ(p-アニシル)フェニルホスフィンなどのモノ又はジC₆₋₁₂アリールージ又はモノ(C₆₋₁₂アリールC₁₋₄アルキル)ホスフィン;メチルフェニルー-p-アニシルホスフィンなどのC₁₋₁₀アルキル基などの置換基を有していてもよいC₆₋₁₂アリールー(C₆₋₁₂アリールC₁₋₄アルキル)ホスフィンなど)、ビスホスフィン類[例えば、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンなどのビス(ジC₆₋₁₂アリールホスフィノ)C₁₋₁₀アルカン]などのホスフィン化合物などが例示できる。これらのホスフィン化合物は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

[0103] これらの耐熱安定剤は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。特に、塩基性窒素含有化合物と、有機カルボン酸金属塩、アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、ハイドロタルサイト、ゼオライト、及びホスフィン化合物から選択された少なくとも一種とを組み合わせると、より少量で耐熱安定性を付与することもできる。なお、本発明の樹脂組成物は、実質的にリン系難燃剤を含有しなくても耐熱安定性を改善することもできる。

[0104] 樹脂組成物が耐熱安定剤を含む場合、前記耐熱安定剤の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0.001~10重量部、好ましくは0.001~5重量部(特に0.01~2重量部)程度の範囲から選択できる。なお、耐熱安定剤のうち、ヒドラジン化合物(脂肪酸ヒドラジド及び芳香族カルボン酸ヒドラジド)は、多すぎるとポリアセタール樹脂組成物から染み出したり、樹脂組成物の成形安定性を損なう虞があるため、少量用いるのが好ましい。前記ヒドラジン化合物の割合は、通常、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、1重量部以下(例えば、0~1重量部程度)、好ましくは0.001~1重量部、さらに好ましくは0.005~0.8重量部(例えば、0.005~0.08重量部程度)であつてもよい。

[0105] (耐候(光)安定剤)

耐候(光)安定剤としては、(a)ベンゾトリアゾール系化合物、(b)ベンゾフェノン系化合物、(c)芳香族ベンゾエート系化合物、(d)シアノアクリレート系化合物、(e)シュウ酸アニリド系化合物、(f)ヒドロキシアリールー1, 3, 5-トリアジン系化合物、及び(g)ヒンダードアミン系化合物などが挙げられる。

[0106] (a)ベンゾトリアゾール系化合物

ベンゾトリアゾール系化合物としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ(t-ブチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ(t-アミル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジイソアミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びC₁₋₆アルキル基で置換されたアリール基を有するベンゾトリアゾール類; 2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びアラルキル(又はアリール)基で置換されたアリール基を有するベンゾトリアゾール類; 2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びアルコキシ(C₁₋₁₂アルコキシ)基で置換されたアリール基を有するベンゾトリアゾール類などが挙げられる。

[0107] これらのベンゾトリアゾール系化合物のうち、特に、ヒドロキシル基及びC₃₋₆アルキル基置換C₆₋₁₀アリール(特にフェニル)基を有するベンゾトリアゾール類、並びにヒドロキシル基及びC₆₋₁₀アリール-C₁₋₆アルキル(特にフェニル-C₁₋₄アルキル)基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類などが好ましい。

[0108] (b)ベンゾフェノン系化合物

ベンゾフェノン系化合物としては、複数のヒドロキシル基を有するベンゾフェノン類(2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジ乃至テトラヒドロキシベンゾフェノン; 2-ヒドロキシ-4-オキシベンジルベンゾフェノンなどのヒドロキシル基、及びヒドロキシル置換アリール又はアラルキル基を有するベンゾフェノン類など); ヒドロキシル基及びアルコキシ(C₁₋₁₆アルコキシ)基を有するベンゾフェノン類(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノンなど)などが挙げられる。

[0109] これらのベンゾフェノン系化合物のうち、ヒドロキシル基と共にヒドロキシル基置換C₆₋₁₀アリール(又はC₆₋₁₀アリール-C₁₋₄アルキル)基を有するベンゾフェノン類、特に、ヒ

ドロキシシル基と共にヒドロキシシル基置換フェニル—C_{i-4}アルキル基を有するベンゾフェノン類などが好ましい。

[0110] (c)芳香族ベンゾエート系化合物

芳香族ベンゾエート系化合物としては、p-*t*-ブチルフェニルサリシレート、p-*o*-クチルフェニルサリシレートなどのアルキルアリールサリシレート類(特にアルキルフェニルサリシレートなど)が挙げられる。

[0111] (d)シアノアクリレート系化合物

シアノアクリレート系化合物としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどのシアノ基含有ジアリールアクリレート類(特にシアノ基含有ジフェニルアクリレートなど)などが挙げられる。

[0112] (e) シュウ酸アニリド系化合物

シュウ酸アニリド系化合物としては、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシ-5-tert-ブチルフェニル)シュウ酸ジアミド、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシフェニル)シュウ酸ジアミドなどの窒素原子上に置換されていてもよいアリール基(フェニル基など)などを有するシュウ酸ジアミド類が挙げられる。

[0113] (f)ヒドロキシアリーール-1,3,5-トリアジン系化合物

ヒドロキシアリール-1, 3, 5-トリアジン系化合物としては、2, 4-ジC₆₋₁₀ アリール
-6-(モノ又はジヒドロキシC₆₋₁₀ アリール)-1, 3, 5-トリアジン[アリール基にC₁₋₁₀
アルキル基、C₁₋₁₈ アルコキシ基、C₁₋₁₀ アルコキシC₁₋₁₀ アルコキシ基、C₆₋₁₀ アリールオ
キシ基、C₆₋₁₀ アリールC₁₋₆ アルコキシ基などの置換基を有していてもよい2, 4-ジC₆₋₁₀
アリール-6-(モノ又はジヒドロキシC₆₋₁₀ アリール)-1, 3, 5-トリアジン、例えば
2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジ
フェニル-6-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンなどのヒドロキシ
アリールトリアジン; 2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-
1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-エトキシフェニル)-
1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-プロポキシフェ
ニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ブトキシフ

エニル) - 1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル) - 1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル) - 1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル) - 1, 3, 5-トリアジン、これらの2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-アルコキシフェニル) - 1, 3, 5-トリアジンに対応する2, 4-ジ(p-トリル又は2', 4'-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-C₁₋₁₆アルコキシフェニル) - 1, 3, 5-トリアジンなどのヒドロキシアルコキシアリールトリアジン; 2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシフェニル) - 1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジ(p-トリル又は2', 4'-ジメチルフェニル) - 6-(2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシフェニル) - 1, 3, 5-トリアジンなどのヒドロキシアラルキルオキシアリールトリアジン; 2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-(2-ブトキシエトキシ)フェニル) - 1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジ-p-トリル-6-(2-ヒドロキシ-4-(2-ヘキシルオキシエトキシ)フェニル) - 1, 3, 5-トリアジンなどのヒドロキシアルコキシアルコキシアリールトリアジンなどが挙げられる。これらのうち、アリールがフェニルであるヒドロキシフェニル-1, 3, 5-トリアジン系化合物を用いてもよい。

[0114] (g)ヒンダードアミン系化合物

ヒンダードアミン系化合物としては、前記酸化防止剤の項で例示のヒンダードアミン系化合物が使用できる。

[0115] これらの耐候(光)安定剤は、単独で用いてもよく、また、同種又は異種の耐候(光)安定剤を二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0116] なお、(g)ヒンダードアミン系化合物と、その他の耐候(光)安定剤とを組み合わせる用いるのが好ましく、特に、(a)ベンゾトリアゾール系化合物と(g)ヒンダードアミン系化合物とを併用するのが好ましい。他の耐候(光)安定剤(特に、ベンゾトリアゾール系化合物)に対するヒンダードアミン系化合物(g)の割合(重量比)は、例えば、ヒンダードアミン系化合物/他の耐候(光)安定剤=0/100~80/20、好ましくは10/90~70/30、さらに好ましくは20/80~60/40程度であつてもよい。

[0117] 耐候(光)安定剤の割合は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0~5重量部(例えば、0.01~5重量部)、好ましくは0.1~4重量部、さらに好ましくは0

1～2重量部程度である。

[0118] (着色剤)

着色剤としては、各種染料又は顔料が使用できる。染料はソルベント染料が好ましく、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、又はナフトキノ系染料などが挙げられる。顔料については、無機顔料及び有機顔料のいずれも使用できる。

[0119] 無機顔料としては、チタン系顔料、亜鉛系顔料、カーボンブラック(ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなど)、鉄系顔料、モリブデン系顔料、カドミウム系顔料、鉛系顔料、コバルト系顔料、及びアルミニウム系顔料などが例示できる。

[0120] 有機顔料としては、アゾ系顔料、アントラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリン系顔料、ジオキサジン系顔料、又はスレン系顔料などが例示できる。

[0121] 上記のような着色剤は、単独で用いてもよく、また複数の着色剤を組み合わせ用いてもよい。光遮蔽効果の高い着色剤(カーボンブラック、チタン白(酸化チタン)、フタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料(特に、カーボンブラック、ペリレン系黒色顔料)など)を用いると、耐候(光)性を向上できる。

[0122] 着色剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0～5重量部(例えば、0.01～5重量部)、好ましくは0.1～4重量部、さらに好ましくは0.1～2重量部程度である。

[0123] 本発明のポリアセタール樹脂組成物には、必要に応じて、慣用の添加剤、例えば、酸化防止剤(リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤など)、特定カルボン酸(特開2000-239484号公報に記載のカルボン酸など)、耐衝撃性改良剤[熱可塑性ポリウレタン系樹脂、アクリル系コアシエルポリマー、熱可塑性ポリエステル系エラストマー、及びスチレン系エラストマーから選択された少なくとも一種など]、光沢性制御剤[アクリル系樹脂(ポリメチルメタクリレートなどのC₁₋₁₀アルキル(メタ)アクリレートの単独又は共重合体)及びスチレン系樹脂(スチレンの単独又は共重合体など)から選択された少なくとも一種など]、摺動性改良剤[オレフィン系ポリマー、シリコー

ン系樹脂、及びフッ素系樹脂から選択された少なくとも一種など]、離型剤、核剤、帯電防止剤、難燃剤、発泡剤、界面活性剤、抗菌剤、抗カビ剤、芳香剤、香料、各種ポリマー[ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系エラストマー又は樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、脂肪族ポリエステル系樹脂(ポリL-乳酸、ポリD-乳酸、ポリD/L-乳酸、ポリグリコール酸、グリコール酸と乳酸(D-、L-又はD/L-乳酸)との共重合体など)など]、充填剤などを1種で又は2種以上組み合わせて添加してもよい。

- [0124] また、必要に応じて、本発明の成形品の性能を向上させるために、慣用の繊維状、板状、粉粒状などの充填剤を単独で又は二種以上組み合わせて配合してもよい。繊維状充填剤としては、無機繊維(ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、チタン酸カリウム繊維(ウイスキー)など)、有機繊維(アミド繊維など)などが例示できる。板状充填剤としては、ガラスフレーク、マイカ、グラファイト、各種金属箔などが例示できる。粉粒状充填剤としては、金属酸化物(酸化亜鉛、アルミナなど)、硫酸塩(硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムなど)、炭酸塩(炭酸カルシウムなど)、ガラス類(ミルドファイバー、ガラスビーズ、ガラスバルーンなど)、ケイ酸塩(タルク、カオリン、シリカ、ケイソウ土、クレイ、ウォラスナイトなど)、硫化物(二硫化モリブデン、二硫化タンゲステンなど)、炭化物(フッ化黒鉛、炭化ケイ素など)、窒化ホウ素などが例示できる。

- [0125] (ポリアセタール樹脂組成物の製造方法)

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、粉粒状混合物や熔融混合物であってもよく、ポリアセタール樹脂と、特定のヘテロ原子含有脂肪族カルボン酸のヒドラジドと、必要により他の添加剤[安定剤(酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤、耐候(光)安定剤)、耐衝撃改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤及び／又は充填剤]とを慣用の方法で混合することにより調製できる。例えば、(1)全成分を主フィードロからフィードして、押出機(一軸又は二軸押出機など)により混練して押出してペレットを調製した後、成形する方法、(2)前記特定のカルボン酸ヒドラジドを含まない成分(ポリアセタール樹脂、前記他の添加剤など)を主フィードロから、そして少なくとも前記特定のカルボン酸ヒドラジドを含む成分(他成分として、ポリアセタール樹脂、前記他の添加剤など)をサイドフィードロからフィードして、押出機により混練押し

てペレットを調製した後、成形する方法、(3)前記特定のカルボン酸ヒドラジドの一部を含む成分(他成分として、ポリアセタール樹脂、他の添加剤など)を主フィード口から、そして残りの前記特定のカルボン酸ヒドラジド及び必要により耐熱安定剤のカルボン酸ヒドラジドを含む成分(他成分として、ポリアセタール樹脂、他の添加剤など)をサイドフィード口からフィードして、押出機により混練押出してペレットを調製した後、成形する方法、(4)一旦組成の異なるペレット(マスターバッチ)を調製し、そのペレットを所定量混合(希釈)して成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、(5)ポリアセタール樹脂のペレットに前記特定のカルボン酸ヒドラジドを散布、コーティング(表、面コートなど)などにより共存又は付着させた後、成形し、所定の組成の成形品を得る方法などが採用できる。

[0126] これらの方法のうち、上記(1)、(2)及び(3)の方法が好ましく、特に、一カ所以上の脱揮ベント口を有する一軸又は二軸押出機で、熔融混合するのが好ましい。また、カルボン酸ヒドラジドのサイドフィードは、脱揮ベント口の前及び後の何れのフィード口からも可能である。さらに、押出調製過程において、水及び／又はアルコール類(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコールなど)などの加工助剤をプリブレンド又は脱揮ベント口より前のフィード口より注入し、脱揮ベント口より水及び／又はアルコール類を含む揮発成分を脱揮除去することにより成形品から発生するホルムアルデヒド量をさらに低減することもできる。前記加工助剤としての水及び／又はアルコール類の割合は、特に制限されず、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、通常、0～20重量部の範囲から選択でき、好ましくは0.01～10重量部、さらに好ましくは0.1～5重量部程度であつてもよい。

[0127] また、特にポリアセタール樹脂とヘテロ原子含有脂肪族カルボン酸のヒドラジドとを押出機で熔融混合する場合には、前記ヒドラジドのホルムアルデヒドの反応捕捉速度が速い一方、ホルムアルデヒドの反応捕捉量も限定されているため、押出機のサイドフィード口から少なくとも前記ヒドラジドの一部又は全部をサイドフィードする押出調製法、及び／又は押出機内での熔融混練時間(平均滞留時間)を短時間、例えば、300秒以下(例えば、5～300秒程度)、好ましくは250秒以下(例えば、10～250秒程度)、さらに好ましくは200秒以下(例えば、10～200秒程度)、特に10～150秒程

度にする押出調製法が好ましく用いられる。

[0128] なお、成形品に用いられる組成物の調製において、基体であるポリアセタール樹脂の粉粒体(例えば、ポリアセタール樹脂の一部又は全部を粉碎した粉粒体)と他の成分(前記特定のカルボン酸ヒドラジド、他の添加剤(安定剤、耐衝撃改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤及び／又は充填剤など)など)とを混合して熔融混練すると、添加物の分散を向上させるのに有利である。

[0129] 本発明のポリアセタール樹脂組成物は、特に成形加工(特に熔融成形加工)工程において、ポリアセタール樹脂の酸化又は熱分解などによるホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制でき、作業環境を改善できる。また、金型への分解物や添加物などの付着(モールドデポジット)、成形品からの分解物や添加物の染み出しを顕著に抑制でき、成形加工時の諸問題を改善できる。

[0130] (成形体)

本発明には、前記樹脂組成物で形成された成形体も含まれる。成形体は、ポリアセタール樹脂とヘテロ原子含有脂肪族カルボン酸のヒドラジドとを組み合わせることで含んでおり、押出及び／又は成形加工安定性に優れるとともに、ホルムアルデヒド発生量が極めて少ない。すなわち、酸化防止剤などの安定剤を含む従来のポリアセタール樹脂で構成された成形品は、比較的多量のホルムアルデヒドを生成し、腐食や変色などの他、生活環境や作業環境を汚染する。例えば、一般に市販されているポリアセタール樹脂成形品からのホルムアルデヒド発生量は、乾式(恒温乾燥雰囲気下)において、表面積 1cm^2 当たり $2\sim 5\mu\text{g}$ 程度及び／又は湿式(恒温湿潤雰囲気下)において、表面積 1cm^2 当たり $3\sim 6\mu\text{g}$ 程度である。

[0131] これに対して、本発明のポリアセタール樹脂成形体は、より少量の特定カルボン酸ヒドラジドで成形体からのホルムアルデヒド発生量を効果的に低減できる。さらに、前記特定カルボン酸ヒドラジドと、前記耐熱安定剤(ホルムアルデヒド抑制剤)とを併用すると、ホルムアルデヒド発生量を大幅に抑制することもできる。具体的には、乾式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積 1cm^2 当たり $1.5\mu\text{g}$ 以下、好ましくは $0\sim 1.0\mu\text{g}$ 、さらに好ましくは $0\sim 0.6\mu\text{g}$ 程度であり、通常、 $0.001\sim 1.0\mu\text{g}$ 、さらには $0\sim 0.1\mu\text{g}$ 程度も達成可能である。また、湿式において、ホルムアルデヒド

ド発生量が成形品の表面積 1cm^2 当たり $2.5\mu\text{g}$ 以下($0\sim 2\mu\text{g}$ 程度)、好ましくは $0\sim 1.2\mu\text{g}$ 、さらに好ましくは $0\sim 0.4\mu\text{g}$ 、さらには $0\sim 0.2\mu\text{g}$ 程度も達成可能であり、通常、 $0.001\sim 1.2\mu\text{g}$ 程度であってもよい。

[0132] 本発明の成形体は、乾式及び湿式のいずれか一方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有していればよいが、特に、乾式及び湿式の双方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有している場合が多い。そのため、本発明の成形体は、より過酷な環境に対応できる材料として使用することもできる。

[0133] なお、乾式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

[0134] ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量(例えば、表面積 $10\sim 50\text{cm}^2$ となる程度)を密閉容器(容量 20ml)に入れ、温度 80°C で24時間放置する。その後、この密閉容器中に水を 5ml 注入し、この水溶液のホルマリン量をJIS K0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を求める。

[0135] また、湿式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

[0136] ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量(例えば、表面積 $10\sim 100\text{cm}^2$ となる程度)を、蒸留水 50ml を含む密閉容器(容量 1L)の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度 60°C で3時間放置する。その後、室温で1時間放置し、密閉容器中の水溶液のホルマリン量をJIS K0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を求める。

[0137] 本発明において、前記ホルムアルデヒド発生量の数値規定は、ポリアセタール樹脂と前記特定のカルボン酸ヒドラジドとを含む限り、慣用の添加剤(通常安定剤、離型剤など)を含有するポリアセタール樹脂組成物の成形品についてだけでなく、無機充填剤、他のポリマーなどを含有する組成物の成形品においても、その成形品の表面の大部分(例えば、 $50\sim 100\%$)がポリアセタール樹脂で構成された成形品(例えば、多色成形品や被覆成形品など)についても適用可能である。

産業上の利用可能性

[0138] 本発明の樹脂組成物は、慣用の成形方法(例えば、射出成形、押出成形、圧縮成

形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形、ガスインジェクションモールドイングなどの方法)で、種々の成形品を成形するのに有用である。

- [0139] また、本発明の成形体(成形品)は、ホルムアルデヒドが弊害となるいずれの用途(例えば、自転車部品としてのノブ、レバーなど)にも使用可能であるが、自動車部品や電気・電子部品(能動部品や受動部品など)、建材・配管部品、日用品(生活)・化粧品用部品、及び医用(医療・治療)部品として好適に使用される。
- [0140] より具体的には、自動車部品としては、インナーハンドル、フェーエルトランクオープナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種スイッチ、ノブ、レバー、クリップなどの内装部品、メーターやコネクターなどの電気系統部品、オーディオ機器やカーナビゲーション機器などの車載電気・電子部品、ウインドウレギュレーターのキャリアプレートに代表される金属と接触する部品、ドアロックアクチュエーター部品、ミラー部品、ワイパーモーターシステム部品、燃料系統の部品などの機構部品が例示できる。
- [0141] 電気・電子部品(機構部品)としては、ポリアセタール樹脂成形品で構成され、かつ金属接点が多数存在する機器の部品又は部材[例えば、カセットテープレコーダーなどのオーディオ機器、VTR(ビデオテープレコーダー)、8mmビデオ、ビデオカメラなどのビデオ機器、又はコピー機、ファクシミリ、ワードプロセサー、コンピューターなどのOA(オフィスオートメーション)機器、更にはモーター、発条などの駆動力で作動する玩具、電話機、コンピューターなどに付属するキーボードなど]などが例示できる。具体的には、シャーシ(基盤)、ギヤー、レバー、カム、プーリー、軸受けなどが挙げられる。さらに、少なくとも一部がポリアセタール樹脂成形品で構成された光及び磁気メディア部品(例えば、金属薄膜型磁気テープカセット、磁気ディスクカートリッジ、光磁気ディスクカートリッジなど)、更に詳しくは、音楽用メタルテープカセット、デジタルオーディオテープカセット、8mmビデオテープカセット、フロッピー(登録商標)ディスクカートリッジ、ミニディスクカートリッジなどにも適用可能である。光及び磁気メディア部品の具体例としては、テープカセット部品(テープカセットの本体、リール、ハブ、ガイド、ローラー、ストッパー、リッドなど)、ディスクカートリッジ部品(ディスクカートリッジの本体(ケース)、シャッター、クランピングプレートなど)などが挙げられる。
- [0142] さらに、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、照明器具、建具、配管、コック、蛇

口、トイレ周辺機器部品などの建材・配管部品、ファスナー類(スライドファスナー、スナップファスナー、面ファスナー、レールファスナーなど)、文具、リップクリーム・口紅容器、洗浄器、浄水器、スプレーノズル、スプレー容器、エアゾール容器、一般的な容器、注射針のホルダーなどの広範な生活関係部品・化粧関係部品・医用関係部品に好適に使用される。

実施例

[0143] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0144] なお、実施例及び比較例において、成形性(金型付着物の量)、乾式及び湿式での成形品からのホルムアルデヒドの発生量、並びに染み出し性について、以下のようにして評価した。

[0145] [成形性(金型付着物の量)]

ポリアセタール樹脂組成物で形成されたペレットから特定形状の成形品(径20mm×1mm)を、30t射出成形機を用いて連続成形(100ショット)し、金型付着物の程度を5段階で評価した。なお、数値が大きい程、金型付着物が少ない、すなわち、モールドデポジットが少ないことを意味する。

[0146] [乾式での成形品からのホルムアルデヒド発生量]

試験片(2mm×2mm×50mm)10個(総表面積約40cm²)の樹脂サンプルを密閉容器(容量20mL)に入れ、温度80℃で24時間、恒温槽内で加熱した後、室温に空冷し、蒸留水5mLをシリンジにて注入した。この水溶液のホルムアルデヒド量を、JISK0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒドガス発生量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を算出した。

[0147] [湿式での成形品からのホルムアルデヒド発生量及び染み出し性]

平板状試験片(100mm×40mm×2mm;総表面積85.6cm²)を蒸留水50mlを含むポリエチレン製瓶(容量1L)の蓋に2枚吊下げて密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置した後、室温で1時間静置した。ポリエチレン製瓶中の水溶液のホルムアルデヒド量をJISK0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒド発生量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を算出した。

[0148] さらに、試験後の平板状試験片の成形品の表面を観察し、染み出し物の程度を以下の基準で評価した。

○: 全く染み出しが見られない

△: 僅かな染み出しが見られる

×: 著しい染み出しが見られる。

[0149] 実施例1～22

ポリアセタール樹脂コポリマー100重量部に、カルボン酸ヒドラジド、酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤、着色剤、耐候(光)安定剤を表1及び表2に示す割合でプリブレンドした後、1ヶ所のベント口を有する30mm径の二軸押出機の主フィードロに投入して熔融混合し、ペレット状の組成物を調製した(押出条件:L/D=35、押出温度=200℃、スクリュウ回転数=100rpm、ベント真空度=70cmHg(93.1kPa)、吐出量15kg/hr、平均滞留時間=100秒)。得られたペレットを用いて、射出成形機により、所定の試験片を成形し、成形性、試験片からのホルムアルデヒド発生量及び染み出し性の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

[0150] 実施例23～25

ポリアセタール樹脂コポリマー95重量部に、酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤、耐候(光)安定剤を表2に示す割合で混合したプリブレンド材を調製し、1ヶ所のベント口を有する30mm径の二軸押出機を用い、プリブレンド材を主フィードロより投入して熔融混合し、更に、ポリアセタール樹脂コポリマーの粉粒体5重量部とカルボン酸ヒドラジドのブレンド材を押出機のサイドフィードロよりサイドフィードして表2に示す組成を有するペレット状の組成物を調製した(押出条件:L/D=35、押出温度=200℃、スクリュウ回転数=100rpm、ベント真空度=70cmHg(93.1kPa)、吐出量15kg/hr、平均滞留時間=100秒)。

[0151] これらのペレットを用いて、射出成形機により、所定の試験片を成形し、成形性、試験片からのホルムアルデヒド発生量及び染み出し性の評価を行った。結果を表2に示す。

[0152] 比較例1～3

比較のために、カルボン酸ヒドラジドを添加しない例、特定の脂肪族カルボン酸ヒド

ラジドに代えて、アジピン酸ジヒドラジドを添加した例について、上記と同様にして評価した。結果を表3に示す。

[0153] [表1]

[0154] [表2]

表 2

	実施例									
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
ポリオレフィン樹脂組成物 (重量部)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100
加酸防止剤 (重量部)	b-1 0.1	b-1 0.1	b-1 0.2	b-1 0.2	b-1 0.2	b-1 0.2	b-2 0.2	b-1 0.1	b-1 0.1	b-1 0.15
酸化防止剤 (重量部)	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.03	c-1 0.03	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.03
加工安定剤 (重量部)	d-1 0.2	d-3 0.2	d-2 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-1 0.2	d-3 0.2	d-1 0.2
耐熱安定剤 (重量部)	e-4 e-5 0.03 0.05	e-1 e-6 0.03 0.05	e-3 e-7 0.03 0.05	e-1 0.1	e-1 0.1	e-1 0.03	e-1 0.1	e-1 0.03	e-1 0.03	e-1 0.03
着色剤 (重量部)	—	—	—	f-1 0.5	—	—	f-1 0.5	—	—	—
耐候 (光) 安定剤 (重量部)	—	—	—	—	g-1 g-2 0.4 0.2	g-1 g-2 0.4 0.2	—	—	—	g-1 g-2 0.4 0.2
成形性 (モールドシット)	3	5	4	5	5	5	5	5	5	5
熱安定性 (乾燥式) (μg/cm ²)	0.03	0.03	0.04	0.13	0.22	0.08	0.11	0.03	0.04	0.07
熱安定性 (湿式) (μg/cm ²)	0.06	0.05	0.05	0.15	0.23	0.14	0.13	0.08	0.09	0.12
染み出し特性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0155] [表3]

表 3

	比較例		
	1	2	3
ポリアセタール樹脂コポリマー a (重量部)	a-1 100	a-1 100	a-1 100
ホルムアルデヒド b (重量部)	—	b-9 0.5	b-9 0.3
酸化防止剤 c (重量部)	c-1 0.3	—	c-1 0.3
加工安定剤 d (重量部)	d-1 0.2	—	d-1 0.2
耐熱安定剤 e (重量部)	e-1 0.1	—	e-2 0.1
着色剤 f (重量部)	—	—	—
耐候(光)安定剤 g (重量部)	—	—	—
成形性(モールドデポジット)	5	1	2
ホルムアルデヒド発生量 乾式($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	4.00	0.04	0.16
ホルムアルデヒド発生量 湿式($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	1.58	0.07	0.27
染み出し特性	○	×	×

表より明らかなように、比較例に比べて、実施例では、ホルムアルデヒドの発生量を極めて少量に低減でき、作業環境及び使用環境を大きく改善できた。さらに、実施例では、染み出し性も改善でき、成形品の品質を向上できた。

[0156] 実施例26

実施例4で得られたポリアセタール樹脂ペレットを、1ヶ所のベント口を有する30mm径の二軸押出機の主フィード口に投入して熔融混合する方法をもう一度繰り返し、総滞留時間=200秒のペレット状の組成物を調製した(押出条件:L/D=35、押出温度=200℃、スクリー回転数=100rpm、ベント真空度=70cmHg(93.1kPa)、吐出量15kg/hr)。

[0157] このペレットを用いて、射出成形機により、所定の試験片を成形し、この試験片からのホルムアルデヒド発生量及び染み出し性の評価を行った。ホルムアルデヒド発生量は、乾式:0.09 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、湿式=0.17 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、染み出し性は○であった。また、成形性(モールドデポジット)の評価を行ったところ、成形性評価基準の5であった。

[0158] 実施例27

ポリエチレン製の袋に、比較例1で得られたポリアセタール樹脂ペレット(カルボン酸ヒドラジド未含有)100重量部に対して0.1重量部のカルボン酸ヒドラジド(b-1)を入れてブレンドし、カルボン酸ヒドラジドを混合したポリアセタール樹脂のペレット組成物を得た。このペレット組成物を用いて射出成形機により所定の試験片を成形した。試験片からのホルムアルデヒド発生量及び染み出し性の評価を行ったところ、ホルムアルデヒドの発生量は、乾式: $0.02 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、湿式: $0.06 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、染み出し性は○であった。また、成形性(モールドデポジット)を評価した結果、成形性評価基準の5であった。

[0159] 実施例および比較例で使用したポリアセタール樹脂コポリマー、カルボン酸ヒドラジド、酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤、着色剤、耐候(光)安定剤は以下の通りである。

[0160] 1. ポリアセタール樹脂コポリマーa

(a-1): ポリアセタール樹脂コポリマー(メルトインデックス=9g/10分)

(a-2): ポリアセタール樹脂コポリマー(メルトインデックス=27g/10分)

尚、上記メルトインデックスは、ASTM-D1238に準じ、190℃、2169gの条件下で求めた値(g/10分)である。

[0161] 2. カルボン酸ヒドラジドb

(b-1): 1, 3-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-5-イソプロピルヒダントイン

(b-2): 3, 9-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン

(b-3): 1-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-2-メチルイミダゾール

(b-4): 1, 4-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)ピペラジン

(b-5): ビス[4-(N-(2-ヒドラジノカルボニルエチル)アミノ)フェニル]メタン

(b-6): 1, 3-ビス(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)ベンゼン

(b-7): 2, 2-ビス[4-(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)フェニル]プロパン

(b-8): 1-(2-ヒドラジノカルボニルエチルオキシ)-4-(ヒドラジノカルボニル)ベンゼン

(b-9): アジピン酸ジヒドラジド。

[0162] 3. 酸化防止剤c

(c-1): トリエチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

(c-2): ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

(c-3): 2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)。

[0163] 4. 加工安定剤d

(d-1): エチレンビスステアリルアミド

(d-2): モンタン酸エステル[東洋ペトロライト(株)製、LUZAWAX-EP]

(d-3): グリセリンモノステアレート

(d-4): ポリエチレンオキシド[分子量: 35000]

5. 耐熱安定剤(有機カルボン酸金属塩、アルカリ土類金属塩、塩基性窒素化合物)
e

(e-1): クエン酸三カルシウム四水塩

(e-2): ステアリン酸マグネシム

(e-3): クエン酸三カルシウム二水塩

(e-4): ステアリン酸カルシウム

(e-5): アラントイン

(e-6): ビウレア

(e-7): ナイロン6-66-610[デュポン社製、Elvamide 8063R]

6. 着色剤f

(f-1): カーボンブラック(アセチレンブラック)

7. 耐候(光)安定剤g

(g-1): 2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]
ベンゾトリアゾール

(g-2): ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート

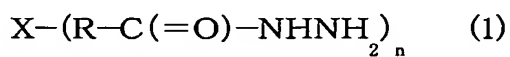
請求の範囲

- [1] ポリアセタール樹脂と、脂肪族カルボン酸ヒドラジドとを含むポリアセタール樹脂組成物であって、前記脂肪族カルボン酸ヒドラジドが、下記式(1)
- $$X-(R-C(=O)-NHNH_2)_n \quad (1)$$
- (式中、Xはヘテロ原子又はn個のヘテロ原子含有基を示し、Rはアルキレン基を示し、nは1～4の整数を示す)
- で表されるポリアセタール樹脂組成物。
- [2] 式(1)において、ヘテロ原子含有基Xに対応するヘテロ原子含有化合物が、鎖状又は環状アミン、鎖状又は環状アルコール、あるいは鎖状又は環状エーテルであり、Rが直鎖又は分岐鎖状C₁₋₁₀アルキレン基である請求項1記載の樹脂組成物。
- [3] ヘテロ原子含有基Xに対応するヘテロ原子含有化合物が、アザシクロアルカン、アザシクロアルケン、アザシクロアルカジエン、環状尿素、環状イミド、モノヒドロキシアレーン、ポリヒドロキシアレーン、ビスフェノール類、オキサシクロアルカン、又はオキサスピロアルカンであり、Rが直鎖又は分岐鎖状C₁₋₆アルキレン基である請求項1記載の樹脂組成物。
- [4] ヘテロ原子含有基Xに対応するヘテロ原子含有化合物が、環状ウレイド化合物及びモノ又はポリオキサスピロC₆₋₂₀アルカンから選択された少なくとも一種である請求項1記載の樹脂組成物。
- [5] 脂肪族カルボン酸ヒドラジドの割合が、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.001～20重量部である請求項1記載の樹脂組成物。
- [6] さらに、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候(光)安定剤、耐衝撃性改良剤、光沢性制御剤、撹動性改良剤、着色剤及び充填剤から選択された少なくとも一種を含む請求項1記載の樹脂組成物。
- [7] 酸化防止剤が、ヒンダードフェノール系化合物及びヒンダードアミン系化合物から選択された少なくとも一種で構成されている請求項6記載の樹脂組成物。
- [8] 加工安定剤が、長鎖脂肪酸又はその誘導体、ポリオキシアルキレングリコール及びシリコーン系化合物から選択された少なくとも一種を含む請求項6記載の樹脂組成物。

- [9] 耐熱安定剤が、塩基性窒素化合物、ホスフィン系化合物、有機カルボン酸又は有機カルボン酸金属塩、アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、ハイドロタルサイト及びゼオライトから選択された少なくとも一種を含む請求項6記載の樹脂組成物。
- [10] 耐熱安定剤が、有機カルボン酸のアルカリ土類金属塩及びアルカリ土類金属酸化物より選択された少なくとも一種を含む請求項6記載の樹脂組成物。
- [11] 耐熱安定剤が、オキシ酸のアルカリ土類金属塩を含む請求項6記載の樹脂組成物。
- [12] 耐候(光)安定剤が、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、芳香族ベンゾエート系化合物、シアノアクリレート系化合物、シュウ酸アニリド系化合物及びヒドロキシアリール-1, 3, 5-トリアジン系化合物から選択された少なくとも一種で構成されている請求項6記載の樹脂組成物。
- [13] 耐衝撃性改良剤が、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、アクリル系コアシェルポリマー、熱可塑性ポリエステル系エラストマー、及びスチレン系エラストマーから選択された少なくとも一種で構成されている請求項6記載の樹脂組成物。
- [14] 光沢性制御剤が、アクリル系樹脂及びスチレン系樹脂から選択された少なくとも一種で構成されている請求項6記載の樹脂組成物。
- [15] 摺動性改良剤が、オレフィン系ポリマー、シリコン系樹脂及びフッ素系樹脂から選択された少なくとも一種で構成されている請求項6記載の樹脂組成物。
- [16] ポリアセタール樹脂のペレットと、脂肪族カルボン酸ヒドラジド又はこの脂肪族カルボン酸ヒドラジドを含むマスターバッチとが共存している請求項1記載の樹脂組成物。
- [17] ポリアセタール樹脂と、請求項1記載の脂肪族カルボン酸ヒドラジドとを押出機を用いて熔融混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法であって、少なくとも前記脂肪族カルボン酸ヒドラジドを押出機のサイドフィードロからフィードして混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法。
- [18] ポリアセタール樹脂と、請求項1記載の脂肪族カルボン酸ヒドラジドとを押出機を用いて熔融混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法であって、前記押出機における平均滞留時間が300秒以下であるポリアセタール樹脂組成物の製造方法。
- [19] ポリアセタール樹脂と、脂肪族カルボン酸ヒドラジドとを含むポリアセタール樹脂組

成物で形成されている成形品であって、前記脂肪族カルボン酸ヒドラジドが、下記式

(1)



(式中、Xはヘテロ原子又はn価のヘテロ原子含有基を示し、Rはアルキレン基を示し、nは1～4の整数を示す)

で表される成形品。

- [20] (1)温度80℃で24時間密閉空間で保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm²当り1.0μg以下、及び／又は(2)温度60℃、飽和湿度の密閉空間で3時間保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm²当り2μg以下である請求項19記載の成形品。

- [21] 自動車部品、電気・電子部品、建材・配管部品、生活・化粧品用部品又は医用部品である請求項19記載の成形品。